

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DU SYSTÈME
BIS(TRIFLUOROMÉTHANESULFONE)IMIDURE DE LITHIUM (LiTFSI) ET
N,N,N',N'-TÉTRAÉTHYLSULFAMIDE (TESA) SUR DES SURFACES DE LITHIUM ET
DE CARBONE

par

Martin Lessard

mémoire présenté au département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, mars 1996



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

Bibliothèque nationale
du Canada

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted an irrevocable non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of his/her thesis by any means and in any form or format, making this thesis available to interested persons.

L'auteur a accordé une licence irrévocable et non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de sa thèse de quelque manière et sous quelque forme que ce soit pour mettre des exemplaires de cette thèse à la disposition des personnes intéressées.

The author retains ownership of the copyright in his/her thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without his/her permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège sa thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

ISBN 0-612-15452-1

Canada

SOMMAIRE

Les solvants organiques aprotiques sont grandement étudiés pour leur utilisation comme électrolyte dans les accumulateurs au lithium. Une nouvelle famille de solvant dont le N,N,N',N'-tétraéthylsulfamide (TESA) présente un certain intérêt pour cette application grâce à ses propriétés de non-toxicité, d'ininflammabilité et de grande stabilité chimique. Il peut être utilisé comme plastifiant dans des électrolytes polymères afin d'en augmenter la conductivité et ainsi abaisser la température d'utilisation. Ce solvant peut aussi être considéré pour des accumulateurs à électrolytes entièrement liquides. Le sel de lithium bis(trifluorométhanesulfone)imide de lithium, a démontré une stabilité électrochimique intéressante qui en fait un sel de lithium prometteur pour les accumulateurs au lithium.

La conductivité spécifique de l'électrolyte LiTFSI-TESA ($1.46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) est dans la limite acceptable pour son utilisation en milieu batterie liquide. Les études de stabilité électrochimique par la voltampérométrie cyclique ont démontré que cet électrolyte possède une fenêtre de potentiel de 0 à 4.4V vs Li/Li⁺ mais certains processus électrochimiques dans cette fenêtre de potentiel limitent l'utilisation de cet électrolyte dans des accumulateurs possédant des tensions inférieures à 4V. Les produits de réduction qui se forment aux potentiels entre 0V et 1V vs Li/Li⁺ et qui s'oxydent aux potentiels de 4V à 4.2V vs Li/Li⁺ ont pour effet de créer un plafonnement à 4.1V de la tension de la batterie durant la charge lorsque l'électrolyte LiTFSI-TESA est utilisé.

Le comportement de l'interface Li/LiTFSI-TESA a été caractérisé par la technique d'impédance à courant alternatif (ca). Celle-ci a permis de déterminer que la résistance interfaciale est élevée et augmente rapidement durant les premières 24 heures. Elle passe de $150 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $300 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour se stabiliser à $475 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ après 5 jours. De plus, cette interface est composée de deux films de passivation sur la surface du lithium. Le premier étant un film

compact déjà présent sur la surface du lithium, formé de Li_2O et de Li_2CO_3 puis le second est un film plus poreux formé de produits de réduction des composantes de la solution LiTFSI-TESA. Des études comparatives avec d'autres solvants comme le carbonate de propylène (PC) et le diméthoxyéthane (DME), et un autre sel de lithium, l'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF_6), ont permis de conclure que la résistance interfaciale Li/électrolyte est principalement due à la présence du solvant TESA plutôt que du sel LiTFSI.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer mes plus sincères remerciements au Pr. Gessie Brisard qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui par son soutien et ses conseils m'a permis de réaliser ce travail.

Je tiens également à remercier le Dr Yves Choquette et le Pr. Andrzej Lasia pour leur grand support et leurs fructueuses discussions.

J'exprime ma reconnaissance à Michel Parent et à Dany Brouillette pour leur support technique durant leurs stages au niveau du baccalauréat.

Je remercie également MM. Réal Dubuc et Denis Poulin pour l'utilisation de leurs talents à la conception d'outils de travail indispensables.

J'exprime ma gratitude à mon épouse Entissar et à toute ma famille qui m'ont supporté et encouragé tout au long de mes études.

De plus, j'exprime une reconnaissance particulière au Pr. Hugues Ménard sans qui je n'aurais jamais atteint le niveau actuel dans mes études en chimie.

Enfin je remercie FCAR-Équipe et l'IREQ (Institut de Recherche de l'Hydro-Québec) pour le support financier relié à ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iv
TABLE DES MATIÈRES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 - THÉORIE.....	10
1.1 Introduction aux principes de la spectroscopie d'impédance.....	10
1.1.1 Généralités du régime alternatif.....	10
1.1.2 Résistance pure.....	11
1.1.3 Capacité pure.....	11
1.1.4 Électrode idéalement polarisée.....	13
1.1.5 L'impédance faradique.....	15
1.1.6 L'impédance totale d'une cellule électrochimique.....	17
1.2 Spectroscopie d'impédance appliquée à l'interface lithium/électrolyte.....	19
1.2.1 Test F.....	20
1.3 Conductivité spécifique.....	21
1.4 Mesures à potentiel contrôlé.....	22
1.4.1 Voltampérométrie cyclique.....	22
1.4.2 Chronocoulométrie.....	24
1.4.3 Chronopotentiométrie.....	25
CHAPITRE 2 - PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....	27
2.1 Préparation des électrolytes, solvants et cathode.....	27
2.1.1 Purification du N,N,N',N'-tétraéthylsulfamide (TESA).....	27

2.1.2 Synthèse du sel perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA).....	28
2.1.3 Synthèse du sel bis(trifluorométhanesulfone)imidure de tétrabutylammonium (TFSITBA).....	29
2.1.4 Fabrication de la cathode de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	29
2.2 Mesures électrochimiques.....	30
2.2.1 Conductivité spécifiques des électrolytes.....	30
2.2.2 Voltampérométrie cyclique.....	32
2.2.3 Électrolyses.....	33
2.2.4 Spectroscopie d'impédance ca.....	34
2.2.5 Mesures de charge et de décharge de la batterie.....	34
CHAPITRE 3 - MESURES DE CONDUCTIVITÉS.....	36
CHAPITRE 4 - ÉTUDES VOLTAMPÉROMÉTRIQUES.....	46
4.1 Voltampérométrie cyclique.....	46
4.2 Identification des processus électrochimiques.....	64
CHAPITRE 5 - MESURES D'IMPÉDANCE ET DE CYCLABILITÉ DE BATTERIE.....	72
5.1 Mesure d'impédance de l'interface Li/électrolyte.....	72
5.2 Mesures en milieu batterie.....	90
5.2.1 mesures d'impédance en milieu batterie.....	90
5.2.2 mesures en charge et décharge de la batterie.....	97
CONCLUSION.....	101
ANNEXE 1.....	102
ANNEXE 2.....	105
ANNEXE 3.....	106
BIBLIOGRAPHIE.....	107

LISTE DES TABLEAUX

1.	Conditions expérimentales pour les mesures de la conductivité spécifique des sels de lithium dans les divers solvants.....	32
2.	Conductivités spécifiques maximales pour LiTFSI dans différents solvants à différentes températures.....	42
3.	Constantes physiques des solvants.....	42
4.	Conductivités maximales des sels LiTFSI, LiPF ₆ et LiClO ₄ dans la TESA.....	45

LISTE DES FIGURES

1.	Diagramme de Ragone (puissance vs capacité) pour quelques systèmes électrochimiques (3).....	2
2.	Domaines de potentiel de quelques matériaux d'insertion du lithium déterminés à partir du lithium métallique (6).....	4
3.	Relation entre le voltage appliqué en régime alternatif et le courant obtenu pour une résistance.....	11
4.	Relation entre le voltage appliqué en régime alternatif et le courant obtenu pour un condensateur.....	12
5.	a) Circuit équivalent représentant une électrode idéalement polarisée où R_{Ω} est la résistance de la solution et C_{dc} est la capacité de la double-couche. b) Représentation en plan complexe associée au circuit a).....	13
6.	a) Circuit équivalent d'une électrode idéalement polarisée inhomogène b) Représentation en plan complexe associée au circuit a).....	14
7.	Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.....	17
8.	Représentation en plan complexe de la région des hautes fréquences (19).....	18

9.	Représentation en plan complexe de la région de basses fréquences (19).....	19
10.	Circuit équivalent de l'impédance de l'interface Li/électrolyte.....	20
11.	Courbe chronopotentiométrique avec inversion du sens de courant.....	26
12.	Pistolet pour le séchage des sels.....	28
13.	Cellule pour les mesures de conductivités spécifiques des électrolytes.....	31
14.	Cellule électrochimique pour les mesures de voltampérométrie cyclique.....	33
15.	Montage pour mesures d'impédance ca et pour les mesures en cyclage de la batterie.....	35
16.	Conductivité spécifique en fonction de la concentration (molalité) du sel de lithium LiTFSI dans la TESA à différentes températures.....	37
17.	Conductivité spécifique en fonction de la concentration (molalité) du sel de lithium LiTFSI dans le DME à différentes températures.....	38

18.	Conductivité spécifique en fonction de la concentration (molalité) du sel de lithium LiTFSI dans le PC à différentes températures.....	39
19.	Conductivité spécifique en fonction de la concentration (molalité) du sel de lithium LiTFSI dans le mélange PC-EC (1:1) à différentes températures.....	40
20.	Conductivité spécifique en fonction de la concentration du sel de lithium LiClO ₄ dans la TESA à différentes températures.....	43
21.	Conductivité spécifique en fonction de la concentration du sel de lithium LiPF ₆ dans la TESA à différentes températures.....	44
22.	Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode d'or ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	48
23.	Processus électrochimiques des solutions de sels de lithium dans les solvants PC, THF et DME sur les électrode d'or et d'argent (34).....	49
24.	Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode de platine ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	50
25.	Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode de nickel ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	52

26.	Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	53
27.	Voltampérogramme de l'électrolyte LiAsF ₆ 0.2M dans DME sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	54
28.	Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans DME sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	55
29.	Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	56
30.	Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux a) en réduction et b) en oxydation ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	57
31.	Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans DME avec 0.01M LiTFSI sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)..	59
32.	Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans TESA avec 0.01M LiTFSI sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)..	60
33.	Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans TESA avec 0.025M LiTFSI sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	61
34.	Voltampérogramme de l'électrolyte TFSITBA 0.37M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	62

35.	Voltampérogramme de l'électrolyte TFSITBA 0.37M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux a) en réduction et b) en oxydation ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	63
36.	Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon de l'électrolyse de la solution TESA 0.02M dans PTBA-DME sur carbone vitreux après 415 C.....	65
37.	Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon de l'électrolyse de la solution LiTFSI-TESA sur carbone vitreux après 126 C.....	66
38.	Mécanisme de réduction de la TESA proposé à partir du mécanisme de la réduction d'amine protégé par un tosylate (41).....	69
39.	Mécanisme radicalaire de la réduction de la TESA.....	70
40.	Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux sans TEHSA (·····) et avec TEHSA (—) ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....	71
41.	Représentation en plan complexe de l'impédance obtenue pour une électrode de lithium dans une solution de LiAsF ₆ 0.25M dans le PC après 40 heures.....	73
42.	Comparaison des résistances de l'interface lithium/électrolyte en fonction du temps pour une solution de LiAsF ₆ 0.25M dans le carbonate de propylène (PC) obtenues avec la cellule "Swagelok" et issus des travaux d'Aurbach <i>et al.</i> (25).....	74

43.	Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface lithium/LiAsF ₆ 0.25M-PC en fonction du temps.....	76
44.	Représentation en plan complexe de l'impédance de l'interface Li/LiTFSI-TESA pour deux gammes de fréquences différentes, a) 100 KHz à 0.01 Hz et b) 100 KHz à 5 Hz.....	78
45.	Résistances de l'interface Li/LiTFSI-TESA en fonction du temps mesurées par impédance ca pour deux gammes de fréquences différentes.....	79
46.	Courbes d'impédance en plan complexe de l'interface Li/LiTFSI-TESA en fonction de temps.....	80
47.	Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiTFSI 0.37M-TESA en fonction du temps.....	81
48.	Courbes d'impédance en plan complexe de L'interface Li/LiTFSI-PC en fonction du temps.....	82
49.	Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiTFSI 0.37M-PC en fonction du temps.....	83
50.	Courbes d'impédance en plan complexe de l'interface Li/LiTFSI-DME en fonction du temps.....	84

51.	Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiTFSI 0.37M-DME en fonction du temps.....	86
52.	Courbes d'impédance en plan complexe de l'interface Li/LiAsF ₆ -TESA en fonction du temps.....	87
53.	Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiAsF ₆ 0.25M-TESA en fonction du temps.....	88
54.	Variation de la résistance totale de l'interface Li/solution en fonction du temps pour le sel de lithium LiTFSI dans les différents solvants PC, DME et TESA.....	89
55.	Courbe d'impédance en plan complexe de l'interface Li _x Mn ₂ O ₄ /LiTFSI-TESA.....	90
56.	Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) de l'interface Li _x Mn ₂ O ₄ /LiTFSI-TESA en fonction du temps.....	91
57.	Courbe d'impédance en plan complexe pour une batterie Li/ LiTFSI-TESA/Li _x Mn ₂ O ₄ après 3 heures en circuit ouvert (3.07V).....	93
58.	Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) pour une batterie Li/ LiTFSI-TESA/Li _x Mn ₂ O ₄ en fonction du temps.....	94
59.	Cycle de charge et de décharge d'une batterie Li/LiTFSI-TESA/Li _x Mn ₂ O ₄ à un courant de 25μA.....	95

60.	Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) pour une batterie Li/ LiTFSI-TESA/Li _x Mn ₂ O ₄ en fonction du nombre de cycle (durant les cycles 5 et 6, la batterie est en court-circuit).....	96
61.	Pourcentage de la capacité totale de la batterie Li/LiTFSI-TESA/Li _x Mn ₂ O ₄ utilisé en charge et en décharge en fonction du nombre de cycle.....	100
62.	Courbe d'impédance pour une solution de LiTFSI 0.3M dans TESA dans la cellule de conductivité à 25°C.....	105
63.	Courbes de Bode pour l'interface Li/LiTFSI-TESA après 24 heures..	106

INTRODUCTION

La situation économique et environnementale actuelle rend nécessaire le développement de nouvelles sources d'énergie propres et non polluantes. Les moteurs à combustion interne sont responsables du tiers de l'énergie globale consommée et de la moitié de la pollution atmosphérique générée annuellement par l'homme (1). Ainsi le besoin de remplacer la combustion du pétrole par une source d'énergie silencieuse et non polluante, encourage les recherches sur la traction électrique, mais les performances demandées pour remplir ces conditions sont exigeantes principalement au niveau du stockage de l'énergie. Des technologies ont déjà été développées pour des accumulateurs au plomb et de nickel-cadmium mais les métaux lourds comme le plomb et le cadmium s'avèrent nocifs pour l'environnement. De plus ces technologies sont difficiles à adapter pour la traction électrique dû à leur faible énergie spécifique (Wh/kg) et leur faible densité d'énergie (Wh/l). Le besoin de sources d'alimentation électriques compactes, légères et capables d'emmagasiner de l'énergie est crucial dans ce contexte. Le récent développement de la technologie des batteries au lithium semble remplir ces conditions tout en ayant démontré qu'elle peut concurrencer les batteries au plomb et de nickel-cadmium au niveau de sa capacité disponible et de sa durée de vie. Un diagramme de Ragone (figure 1) illustrant la dépendance de la puissance en fonction de la capacité disponible (ou énergie spécifique), permet de mettre en évidence la supériorité des systèmes au lithium comparativement aux accumulateurs au plomb et au nickel-cadmium.

L'utilisation du lithium est intéressante pour plusieurs raisons. Son fort caractère réducteur permet la libération d'une énergie importante par association avec un oxydant. Sa masse atomique très faible entraîne une capacité spécifique très élevée de 3860 Ah/kg comparativement à 820 Ah/kg pour le zinc employé comme anode dans les piles alcalines classiques (2). Malgré qu'il soit thermodynamiquement instable avec beaucoup de milieux électrolytiques, le lithium peut former des couches passivantes de stabilité remarquable qui

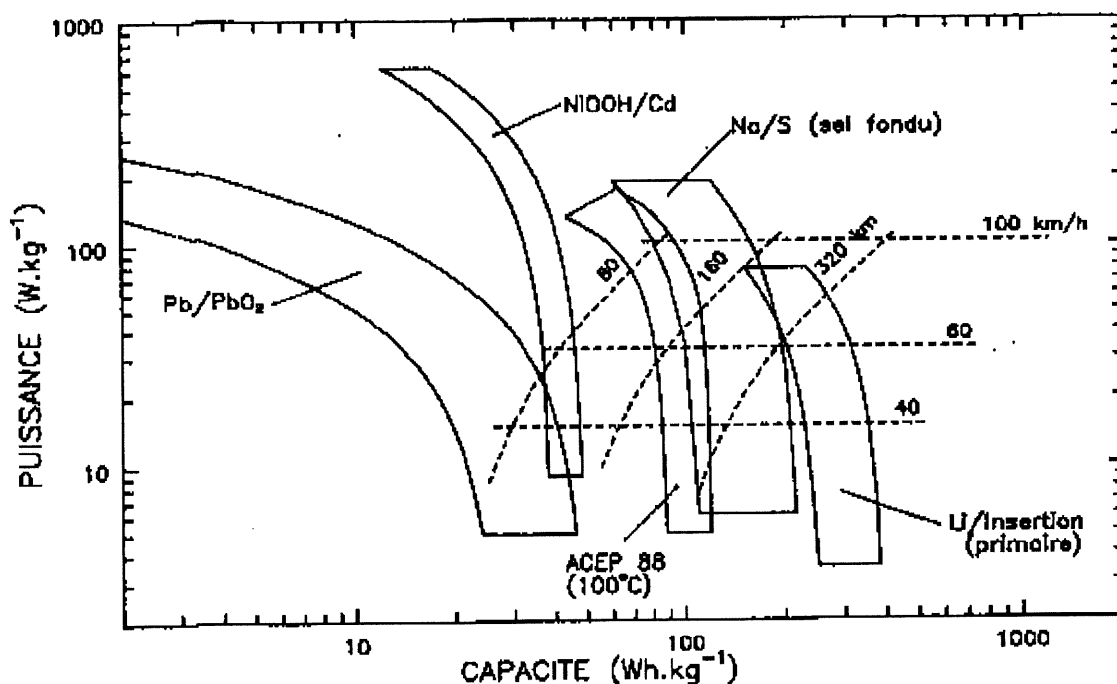


Figure 1. Diagramme de Ragone (puissance vs capacité) pour quelques systèmes électrochimiques (3).

confèrent aux générateurs au lithium une faculté de conservation. Les propriétés intrinsèques du lithium permettent de développer des accumulateurs ayant une forte densité d'énergie massique ou volumique avec une très bonne conservation de l'énergie même en dehors des périodes d'utilisation (2).

Une pile au lithium peut être constituée d'une anode de lithium métallique et d'une cathode composée d'un matériau d'insertion servant d'hôte pour les ions lithium lors de la décharge de la pile. La différence de potentiel de la pile dépend du type de cathode utilisée. L'électrolyte utilisé dans les batteries au lithium doit avoir une grande conductivité spécifique ($>10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) sur une large gamme de température avec une solubilité suffisante de l'électrolyte support ($>0.3 \text{ mole}\cdot\text{dm}^{-3}$) à toutes les températures. L'électrolyte doit être compatible avec l'anode de

lithium et le matériau de cathode, et doit posséder une stabilité électrochimique sur une grande échelle de potentiel (4).

Les piles Li/SOCl₂ sont parmi les premières piles au lithium développées au début des années 1970. Ces piles utilisent le chlorure de thionyle SOCl₂, à la fois comme matériau oxydant associé au lithium et comme solvant constituant le milieu électrolytique. Elles possèdent une très forte énergie massique pouvant excéder 500 Wh/kg avec une tension pouvant atteindre 3.6V sur une gamme de température de -50°C à 100°C. Ces systèmes nécessitent par contre d'être scellés hermétiquement causant des risques d'explosion dû à l'augmentation de la pression interne lors de l'utilisation (5).

Par la suite, les efforts ont été misés principalement sur le développement d'électrolytes liquides avec des solvants organiques aprotiques. Ces solvants font partie de la famille des esters et des éthers dont les plus connus sont les carbonates de propylène (PC) et d'éthylène (EC), le diméthoxyéthane (DME), le dioxalane (DN), le tétrahydrofurane (THF) et le γ -butyrolactone (BL). Ces solvants sont souvent utilisés en combinaison pour obtenir une association de leurs propriétés. Les électrolytes supports les plus fréquemment utilisés sont le perchlorate de lithium (LiClO₄), le tétrafluoborate de lithium (LiBF₄), l'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF₆) et l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆). Ces piles à électrolyte organique sont constituées de cathodes solides qui sont généralement des oxydes de métaux de transitions tels que le dioxyde de manganèse (MnO₂), l'oxyde de cuivre (CuO) ou le chromate d'argent (Ag₂Cr₂O₄) (5). La force électromotrice (FEM) de la pile dépend du type de matériau de cathode utilisé. Ces potentiels sont illustrés à la figure 2. Le développement de ces nouvelles composantes pour les batteries au lithium durant la dernière décennie a donné lieu à l'apparition de piles au lithium à température ambiante. Ces piles sont dites primaires puisque leur utilisation se limite à une seule décharge; elles ne sont pas rechargeables. Leur domaine d'application est assez diversifié passant des stimulateurs cardiaques à la pile de calculatrice ou de montre.

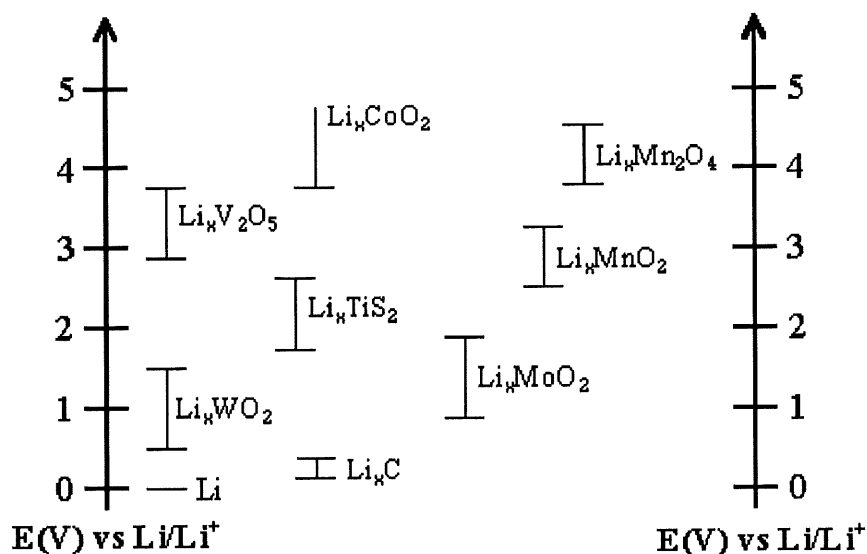


Figure 2. Domaines de potentiel de quelques matériaux d'insertion du lithium déterminés à partir du lithium métallique (6).

Le besoin actuel de batteries de grande puissance et de grande énergie pour l'utilisation dans des équipements portatifs tels que le téléphone, la télévision, la caméra vidéo ainsi que le véhicule à propulsion électrique encourage la recherche dans le domaine des batteries au lithium rechargeables. La petite taille de l'ion lithium lui permet non seulement de franchir la couche de passivation formée par les produits de réduction du solvant, du sel, ou de contaminants tels que H₂O, O₂, N₂, mais aussi de s'intercaler réversiblement dans de nombreux composés, notamment des oxydes et des sulfures de métaux de transition (7). Il est donc possible de réaliser des générateurs secondaires (rechargeables) où l'ion lithium se déplace réversiblement d'une électrode négative à base de lithium vers une électrode positive où il est intercalé. La grande majorité des solvants organiques aprotiques ne sont pas stables thermodynamiquement face au lithium métallique mais la couche passivante qu'ils forment sur la surface du lithium produit un état métastable qui prévient le phénomène d'autodécharge pour les piles primaires au lithium. La difficulté de fabriquer des batteries au lithium rechargeables de longue durée vient du fait que ces films passivants sur la surface du lithium ne sont pas totalement réversibles lors de la charge et de la décharge de la batterie (8).

Les solvants organiques aprotiques employés dans les piles au lithium primaires ne sont pas nécessairement tous appropriés pour les piles secondaires. Le THF peut s'oxyder sur le V_2O_5 (3-3.5V vs Li/Li^+) pour former un polymère, lequel diffuse et réagit avec le lithium pour donner un gel insoluble. Le THF se décompose donc rapidement et ne peut être utilisé en batterie (4). Bien que le DME (voir structure en annexe) soit électrochimiquement stable sur une grande échelle de potentiel, il ne semble pas être stable face au lithium métallique. Une multitude de réactions de dégradation peuvent subvenir pour le DME. La trans-élimination 1,2 de l'hydrogène en β favorisée par la conformation que prend le DME lors de la solvation de l'ion Li^+ et la clivage de la liaison C-O par les alkyls de lithium sont quelques unes des réactions de dégradation possibles (5). De plus le DME ne démontre pas une bonne efficacité de cyclage en batterie. Le carbonate de propylène est l'un des solvants aprotiques polaires qui a reçu le plus d'attention pour les systèmes de batterie au lithium. Plusieurs propriétés incluant sa grande polarité, la bonne solubilité des sels de lithium, sa faible volatilité, sa non-toxicité et sa stabilité apparente avec le lithium en font un solvant très intéressant pour les systèmes de batterie au lithium. Malheureusement, l'efficacité coulombique des électrodes de lithium en cycle de charge et décharge est très faible dans le PC (9).

La faible efficacité coulombique des électrodes de lithium dans les solvants organiques aprotiques est attribué au fait que la déposition et la dissolution du lithium en cycle de charge et de décharge s'effectuent à travers les films de la surface de structures complexes. La déposition du lithium ne se fait pas uniformément et le dépôt se forme de façon dendritique. Ces dendrites sont sensibles à la corrosion et peuvent devenir électriquement déconnectées de l'anode de lithium. La quantité de lithium disponible diminue et la capacité de la batterie diminue. Les dendrites peuvent aussi croître jusqu'à créer un court-circuit entre l'anode et la cathode et rendre la batterie inutilisable. Ce phénomène de déposition dendritique cause des problèmes de sécurité. L'accroissement de la surface active du lithium rend l'anode plus dangereuse si jamais il y avait un contact avec l'air ambiant et plus active face aux composés

présents dans la batterie. La formation de dendrites peut occasionner une élévation de la température localement dans la batterie et provoquer des risques d'explosion (10).

Les problèmes liés aux électrolytes liquides d'un point de vue sécurité comme la formation de dendrites et la possibilité de fuite de l'électrolyte ont toujours préoccupé les fabricants et utilisateurs d'accumulateurs au lithium. L'idée d'un électrolyte solide représente une solution idéale permettant d'écarter ces ennuis de sécurité. C'est pour la première fois en 1978 que l'utilisation d'un électrolyte polymère organique solide était proposé par Armand (11). Il proposait alors le poly(oxyde d'éthylène) (POE) complexé par un sel de lithium pour la réalisation d'accumulateurs à haute densité d'énergie. En 1985, l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ) démontrait la faisabilité de ce concept par un projet conjoint avec le Laboratoire d'Ionique et d'Électrochimie du Solide de Grenoble et la Société Nationale ELF Aquitaine (France) (12).

Les électrolytes polymères ont l'avantage par leur élasticité et leur adhérence, de suivre l'évolution des surfaces des électrodes durant le cyclage sans aucune perte de contact électrique. Ils ont le très grand avantage technologique d'être mis en forme pour obtenir des grandes surfaces et de faibles épaisseurs ce qui permet d'atteindre des densités de courant comparable aux électrolytes fondus. Cette facilité de mise en forme permet aussi d'adapter la forme de l'accumulateur à son milieu d'utilisation. L'absence de liquide et de gaz dans ce genre d'accumulateur élimine tous les inconvénients dus aux risques de fuites et de projections habituellement rencontrés. La stabilité électrochimique de l'électrolyte polymère permet l'utilisation d'une vaste gamme de matériaux d'électrodes jusqu'à 4 Volts.

Le projet ACEP (ACcumulateur à Électrolyte Polymère) d'Hydro-Québec comporte différents aspects dont l'un d'eux est la conception de batteries 4 Volts à basse température ($\leq 25^{\circ}\text{C}$). La diminution de la puissance de l'accumulateur et de la conductivité de l'électrolyte à des températures plus basses sont des problèmes rencontrés dans ces conditions. L'utilisation d'additifs liquides ou de plastifiants pourrait contrer ces effets observés à basse température.

Le rôle de l'additif est essentiellement l'amélioration de la conductivité de l'électrolyte polymère tout en conservant des performances acceptables de la batterie en cyclage. Cet additif, il en va de soi, doit démontrer une certaine stabilité électrochimique dans la fenêtre de potentiel désirée.

Le solvant N,N,N,N-tétraéthylsulfamide (TESA) (voir structure en annexe 1) est présentement utilisé en faible concentration dans un polymère à base de POE. Ce solvant possède plusieurs caractéristiques intéressantes. Il est non-volatile, ininflammable, non-explosif et non-toxique. Ces caractéristiques rendent l'utilisation de ce solvant sécuritaire et compatible pour l'environnement. La TESA semble être très stable chimiquement. Des études préliminaires ont démontré que des réactifs de Grignard peuvent être préparés directement dans ce solvant par la méthode habituelle de la réaction d'un halogénure organique avec le magnésium métallique (13). Les solutions ainsi obtenues sont demeurées stables durant plusieurs semaines à la température ambiante. Les mêmes auteurs ont rapporté que la TESA est stable vis-à-vis des bases fortes et des nucléophiles (14). Bien que la TESA possède une grande stabilité chimique, cet additif doit remplir quelques exigences pour pouvoir être employé dans les accumulateurs 4 Volts à basse température. Il doit être stable électrochimiquement dans le domaine de potentiel désiré, soit de 0 à 4 Volts, autant en oxydation qu'en réduction. La stabilité avec les composantes de l'accumulateur telles que l'anode de lithium et la cathode est importante. La conductivité et la solubilité du sel de lithium doivent aussi être acceptable à basse température. En remplissant ces conditions, la TESA pourrait aussi être un solvant prometteur pour son utilisation dans les accumulateurs à électrolyte liquide.

Les sels de lithium les plus utilisés et étudiés pour les batteries au lithium sont l'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF_6), le perchlorate de lithium (LiClO_4) et l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6). Ils sont utilisés pour leur stabilité relative, leur compatibilité avec les métaux actifs et la plupart des solvants non-aqueux. Ils sont disponibles commercialement. Toutefois, ces sels ne sont pas tout à fait appropriés pour les batteries secondaires. Le LiAsF_6 est relativement dispendieux et peut libérer des composés d'arsenic

qui sont très toxiques. D'autre part quelques explosions sont survenues durant des tests avec des batteries qui contenaient du LiClO_4 et l'efficacité des processus de charge et de décharge avec des solutions de LiClO_4 dans plusieurs solvants (carbonates d'alkyls, éthers) est trop faible pour être acceptable comme système de batterie secondaire (15). Le choix d'un sel pour une batterie secondaire est basé sur plusieurs considérations. Il doit être compatible avec le lithium métallique et les matériaux de cathode, avoir une conductivité spécifique suffisante ($>10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et une bonne efficacité en charge et en décharge permettant d'atteindre quelques centaines de cycles. Son utilisation doit être sécuritaire et il ne doit pas être toxique. Le sel de lithium bis(trifluorométhanesulfone)imidure de lithium (LiTFSI) (voir structure en annexe 1) a marqué un intérêt considérable dans le domaine des batteries. Il a été rapporté que ce sel offre une plus grande conductivité que le sel triflate de lithium (LiCF_3SO_3) et qu'il semble être assez stable et sécuritaire (16). Le LiTFSI possède des groupements fonctionnels semblables au solvant TESA, soit la fonction $\text{N-SO}_2\text{-R}$. Cette similarité pourrait être intéressante pour un système comme LiTFSI/TESA du point de vue conductivité et comportement électrochimique.

Le but de ce travail est la caractérisation du comportement électrochimique du système LiTFSI-TESA . Dans un premier temps des mesures de conductivité seront effectuées pour différentes concentrations de LiTFSI dans la TESA et ce à différentes températures dans l'optique de système à basse température ($\leq 25^\circ\text{C}$). Différentes combinaisons de sels de lithium et de solvants seront étudiées en conductivité pour bien situer le système LiTFSI-TESA par rapport aux autres systèmes employés pour les batteries au lithium. Ensuite la voltampérométrie cyclique à balayage sera utilisée pour déterminer le comportement électrochimique de l'électrolyte LiTFSI-TESA . Le choix d'une électrode de travail devra préalablement être fait. Cette électrode doit être stable sur une grande échelle de potentiel dans ce milieu. Une fois le domaine de stabilité électrochimique déterminé, la stabilité chimique du système LiTFSI-TESA par rapport au lithium métallique et au matériau de cathode sera étudiée par la technique de spectroscopie d'impédance ca (courant alternatif). Par cette technique, il sera possible de suivre l'évolution d'une interface Li/LiTFSI-TESA ou

cathode/LiTFSI-TESA. Puis, finalement, le système LiTFSI-TESA sera utilisé dans une batterie au lithium pour voir le comportement de ce système lors des processus de charge et de décharge dans une batterie à la température ambiante.

CHAPITRE 1

THÉORIE

1.1 Introduction aux principes de la spectroscopie d'impédance

1.1.1 Généralités du régime alternatif

L'application d'un potentiel sinusoïdal $E(t) = e \sin(\omega t)$ à un système électrique, produit un courant alternatif qui est influencé par les composantes électriques du système. La loi d'Ohm définit l'impédance (Z) de ce système par le rapport E/I . Les composantes électriques du système peuvent être agencées en série ou en parallèle et les lois de Kirchhoff d'addition s'appliquent. En mesurant expérimentalement l'impédance de l'interface électrode/électrolyte, il est possible de caractériser son comportement électrique en le représentant en terme de circuit équivalent dont l'impédance serait celle mesurée expérimentalement. De cette façon, les électrochimistes ont fait de l'impédance une technique de choix pour la caractérisation de l'interface électrode/électrolyte (17, 18). Dans ces circuits équivalents, une résistance représente soit la résistance d'une phase ou la résistance de transfert de charge reliée à la vitesse d'une réaction chimique ou électrochimique à la surface d'une électrode. De même, un condensateur peut être associé à la capacité de la région de polarisation de l'interface ou à des phénomènes d'adsorption. L'impédance résultant de l'application d'une tension sinusoïdale à travers les composantes d'un circuit est montré dans les sections suivantes.

1.1.2 Résistance pure

Quand un potentiel sinusoïdal est appliqué aux bornes d'une résistance pure, la loi d'Ohm donne (19):

$$I(t) = \frac{E(t)}{R} = \frac{E}{R} \sin(\omega t) = i \sin(\omega t) \quad [1.1]$$

Les deux signaux E et I seront en phase comme le montre la figure 3. L'impédance (Z) dans ce cas est le rapport $E(t)/I(t)$ qui est égale à la valeur de la résistance pure.

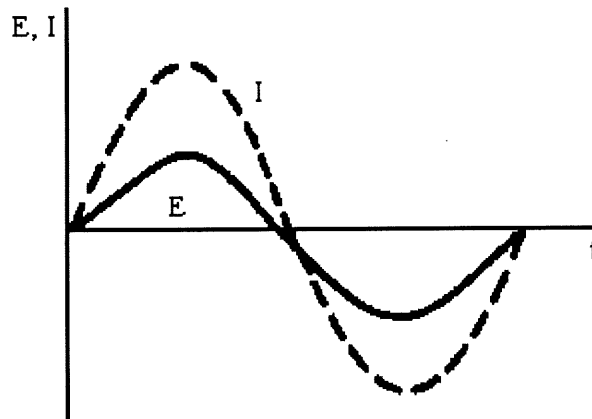


Figure 3. Relation entre le voltage appliqué en régime alternatif et le courant obtenu pour une résistance.

1.1.3 Capacité pure

La charge (q) d'un condensateur (C) est fonction du potentiel selon l'équation suivante:

$$q(t) = CE(t) \quad [1.2]$$

En dérivant l'équation [1.2] par rapport au temps, le courant de charge du condensateur est obtenu (19):

$$I(t) = C\omega E \cos(\omega t) = \frac{E}{X_c} \sin(\omega t + \frac{\Pi}{2}) \quad [1.3]$$

où $X_c = 1/(\omega C)$ est appelé la réactance capacitive. Dans le cas d'un condensateur, les deux signaux, courant et potentiel sont déphasés d'un angle de 90° ($\Pi/2$) tel que représenté à la figure 4. Cet angle est appelé angle de déphasage et sera noté ϕ .

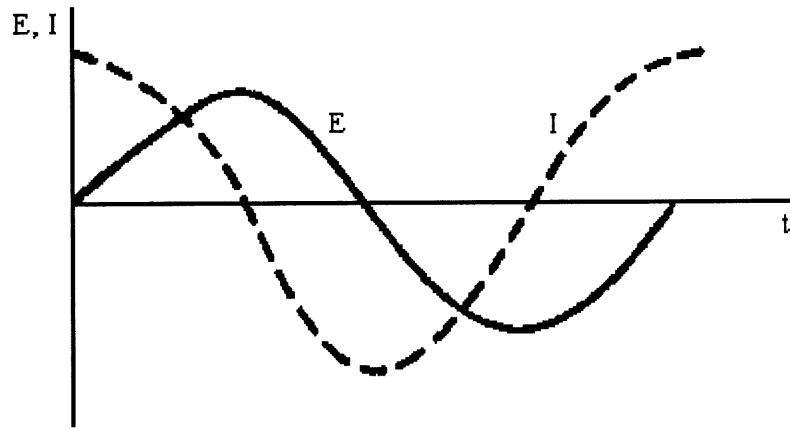


Figure 4. Relation entre le voltage appliqué en régime alternatif et le courant obtenu pour un condensateur.

L'angle de 90° peut être représenté en notation complexe pour un système planaire où l'ordonnée représente la partie imaginaire dont les composantes sont multipliées par j ($j = \sqrt{-1}$) et l'abscisse représente la partie réelle. Ainsi l'équation [1.3] devient:

$$E(t) = -jX_c i(t) \quad [1.4]$$

1.1.4 Électrode idéalement polarisée

Une électrode idéalement polarisée peut être représentée par un circuit contenant en série une résistance représentant la résistance de la solution et un condensateur représentant la capacité de la double couche. Dans ce cas la différence de potentiel appliquée à ce système est égale à la somme des différences de potentiel aux bornes de la résistance et du condensateur.

$$E(t) = E_R + E_C = I(t)(R + jX_c) \quad [1.5]$$

Selon la deuxième loi de Kirchhoff, l'impédance Z est égale à la somme des impédances en série de la résistance et du condensateur, $R + jX_c$. Si l'impédance totale est décomposée en ses composantes réelle $Z' = R$ et imaginaire $Z'' = jX_c = 1/\omega C$, la représentation en plan complexe est représentée comme suit:

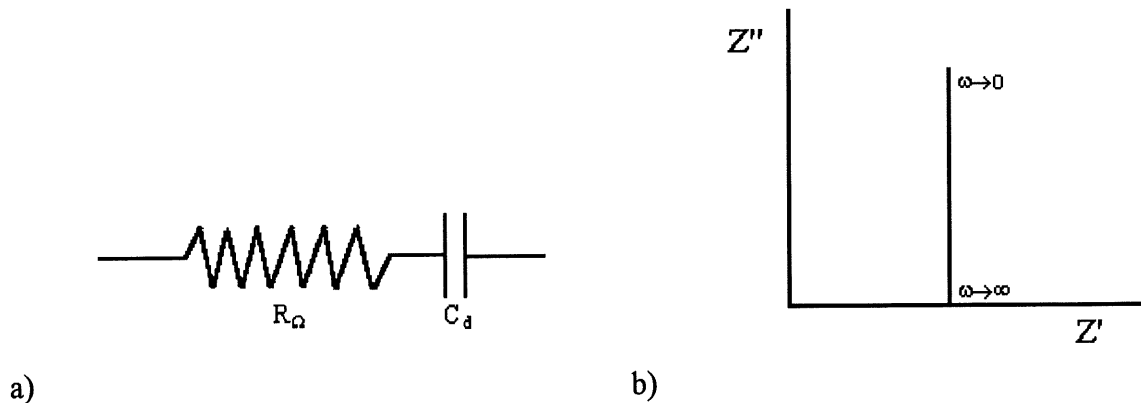


Figure 5. a) Circuit équivalent représentant une électrode idéalement polarisée où R_Ω est la résistance de la solution et C_d est la capacité de la double-couche. b) Représentation en plan complexe associée au circuit a)

Ce comportement idéal n'est observé que sur le mercure qui possède une surface lisse et homogène (20, 21). Ces conditions idéales d'homogénéité de surface ne sont pas rencontrées sur les électrodes solides sur lesquelles il y a plutôt une distribution des propriétés microscopiques causée par des défauts de surface et des différences de composition et de

stoechiométrie. Généralement, une inclinaison du spectre d'impédance est alors observée et est reliée à la distribution de courant causée par ces inhomogénéités (22, 23). Cet angle d'inclinaison est constant et ne dépend pas de la fréquence ω . Pour tenir compte de cet effet, la capacité est substituée par le paramètre T ($F \cdot cm^{-2} \cdot s^{1-\phi}$) dont l'impédance comprend un angle de déphasage ϕ (compris entre 0 et 1) invariable avec ω (figure 6) d'où son nom élément de phase constante (EPC) (18).

L'impédance de cet élément est :

$$Z_{EPC} = 1/T(j\omega)^\phi \quad [1.6]$$

$$T = C_{dc}^\phi (R_\Omega^{-1} + R_{tc}^{-1})^{1-\phi} \quad [1.7]$$

où C_{dc}^ϕ est la capacité de la double couche, R_Ω est la résistance de la solution et R_{tc} est la résistance de transfert de charge.

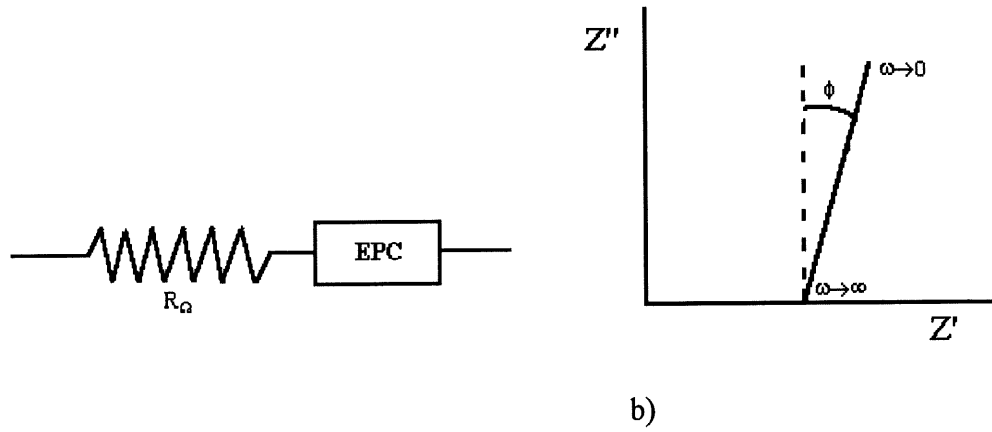


Figure 6. a) Circuit équivalent d'une électrode idéalement polarisée inhomogène.

b) Représentation en plan complexe associée au circuit a).

Ce comportement a été observé pour des métaux polycristallins comme le rhodium (24), le nickel (25).

Lorsque $\phi=1$ la représentation en plan complexe égale celle obtenue sur une surface homogène.

1.1.5 L'impédance faradique

Lorsque la polarisation de l'interface électrode/solution entraîne une réaction faradique, la vitesse de la réaction contrôle la vitesse du transfert de charge et est donc un facteur important limitant le passage du courant dans le système. Comme l'impédance peut être représentée par la combinaison de résistances et de capacités en séries, la loi de Kirchhoff donne en régime alternatif:

$$E = iR_f + C_s^{-1} \int i dt \quad [1.8]$$

où R_f est la résistance faradique et C_s est une pseudo-capacité (19).

La perturbation temporelle dE/dt pour un courant sinusoïdal tel qu'exprimé à l'équation [1.1] est:

$$\frac{dE}{dt} = R_f i \omega \cos(\omega t) + i C_s^{-1} \sin(\omega t) \quad [1.9]$$

Expérimentalement, le potentiel est une fonction du courant et de la concentration des espèces oxydées (C_O) et réduites (C_R) impliquées dans la réaction faradique, d'où:

$$\frac{dE}{dt} = R_{tc} \frac{\partial E}{\partial i} + \beta_o \frac{\partial E}{\partial C_o} + \beta_R \frac{\partial E}{\partial C_R} \quad [1.10]$$

$$\text{où } R_{tc} = \frac{\partial E}{\partial i}, \beta_o = \frac{\partial E}{\partial C_o} \text{ et } \beta_R = \frac{\partial E}{\partial C_R}$$

En supposant une diffusion linéaire, l'équation de Fick peut être résolue pour obtenir (19):

$$\frac{dC_o}{dt} = \frac{i}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_o} \right)^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad [1.11]$$

et

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{i}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_R} \right)^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad [1.12]$$

En substituant [1.11] et [1.12] dans [1.10], l'équation suivante est obtenue:

$$R_f [\omega \cos(\omega t)] + C_s^{-1} [\sin(\omega t)] = (R_{tc} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}) [\omega \cos(\omega t)] + \sigma \omega^{1/2} [\sin(\omega t)] \quad [1.13]$$

Où R_{tc} est déterminé par la cinétique du transfert de charge et σ tient compte du transfert de masse et est égale à $(\beta_o / D_o^{1/2} - \beta_R / D_R^{1/2})(nFA\sqrt{2})^{-1}$.

Ce qui donne les équivalences suivantes:

$$R_f = R_{tc} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad [1.14]$$

$$C_s = 1 / (\sigma \omega^{1/2}) \quad [1.15]$$

Les termes dépendants de la fréquence peuvent être regroupés, ce qui définit l'impédance de Warburg qui est constituée d'une résistance $R_w = \sigma / \omega^{1/2}$ en série avec une pseudo-capacité éq. [1.15] (circuit RC). L'impédance faradique est donc la résistance au transfert de charge en série avec l'impédance de Warburg ce qui donne:

$$Z_f = R_{tc} + Z_w = R_{tc} + R_w - j \frac{1}{\omega C_w} \quad [1.16]$$

1.1.6 L'impédance totale d'une cellule électrochimique.

Le circuit équivalent d'une cellule électrochimique en présence d'un processus faradique est présenté à la figure 7. L'impédance totale peut être séparée en ses composantes réelle, Z' et imaginaire, Z'' (19):

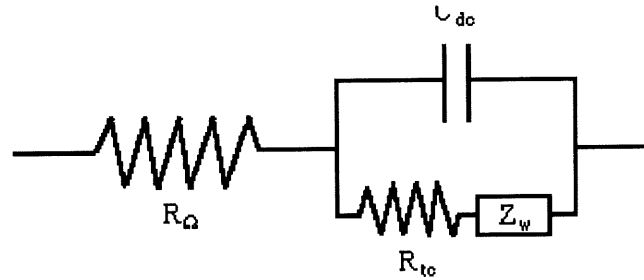


Figure 7. Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

Pour une cellule électrochimique, deux processus peuvent être représentés aux conditions limites de hautes et de basses fréquences. Aux hautes fréquences, les termes résistifs et capacitifs associés à l'impédance de Warburg tendent vers 0 et Z_w devient négligeable. On peut extraire les informations sur la résistance de la solution (R_Ω) et la capacité de la double couche (C_{dc}). À hautes fréquences, la composante réelle est alors:

$$Z' = R_\Omega + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \quad [1.17]$$

et la composante imaginaire:

$$Z'' = \frac{\omega C_{dc} R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C_{dc}^2 R_{tc}^2} \quad [1.18]$$

En représentant les deux composantes en fonction l'une de l'autre (Z'' vs Z'), on obtient un demi-cercle centré à $Z' = R_{\Omega} + R_{tc}/2$ et à $Z'' = 0$. Cette représentation est communément appelée courbe de Nyquist.

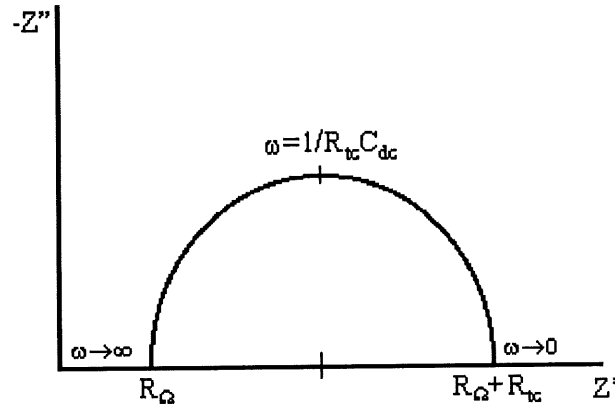


Figure 8. Représentation en plan complexe de la région des hautes fréquences (19).

Aux basses fréquences, les équations des composantes réelle et imaginaire sont sous leur forme simplifiée:

$$Z' = R_{\Omega} + R_{tc} + \sigma \omega^{-1/2} \quad [1.19]$$

et

$$Z'' = \sigma \omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_{dc} \quad [1.20]$$

Dans ce cas-ci la courbe de Nyquist est une relation linéaire de pente unitaire et dont l'intersection avec l'axe réel égale $R_{\Omega} + R_{tc} - 2\sigma^2 C_{dc}$ (figure 9). Dans les équations [1.19] et [1.20], les termes dépendants de la fréquence proviennent de l'impédance de Warburg qui caractérise le transfert de masse représenté par σ . Donc, une relation linéaire entre Z'' et Z' est un critère d'identification d'un processus électrochimique limité par la diffusion.

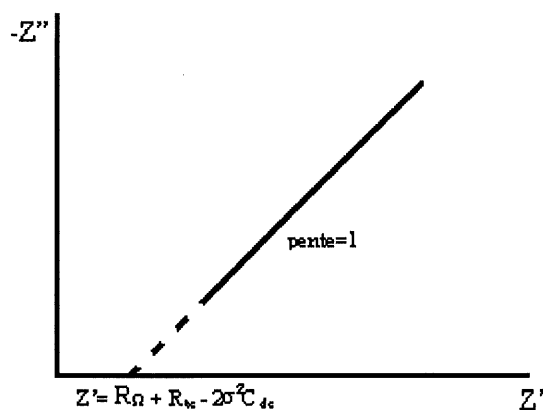


Figure 9. Représentation en plan complexe de la région de basses fréquences (19).

Pour un système réel, on obtient une représentation complexe qui combine les deux formes limites précédentes, la région à haute fréquence pour la cinétique d'un processus limité par le transfert de charge et à basse fréquence pour la cinétique d'un processus limité par le transfert de masse. Pour un système réel ayant $R_{tc} \gg R_w$, la région linéaire associée à l'impédance de Warburg est très faible voir inexistante. Ce comportement est souvent rencontré dans le cas de la réaction de l'électrolyse de l'eau sur des électrodes poreuses (18). Dans le cas contraire, lorsque le transfert de charge est favorisé par rapport au transfert de masse, la région du plan complexe associée au transfert de masse devient très importante et la partie circulaire pratiquement inexistante. Nous nous devons de mentionner que pour une électrode inhomogène, le terme C_{dc} doit contenir le paramètre EPC. L'angle de déphasage ϕ (figure 6) aura comme conséquence de modifier la courbe de Nyquist (figure 8) et il en résultera un demi-cercle aplati. Ce concept est important pour l'étude des interfaces de lithium.

1.2 Spectroscopie d'impédance appliquée à l'interface lithium/électrolyte

Le lithium métallique, par son grand pouvoir réducteur, réagit avec la majorité des solutions électrolytiques. Ces réactions mènent à la formation de couches de passivation sur la surface du lithium. L'interphase (ensemble de la région entre le lithium métallique et la solution)

Li/solution peut être formée par des réactions simultanées du lithium avec le solvant et l'électrolyte support, suivi d'un processus de vieillissement qui peut changer la composition du film. Le film ainsi formé à la surface du lithium a une structure de multicouche ayant différents types d'éléments de capacité et de résistivité. La structure du film le plus près du lithium doit être différente de celle qui est près de l'interface film/solution. Dans la plupart des cas (26, 27, 28), le modèle employé pour l'approximation des courbes d'impédance de l'interface Li/solution est un circuit de Voigt qui comporte une série de résistances et de condensateurs en parallèles avec en série, la résistance de la solution (R_Ω) et l'impédance de Warburg (Z_w). Chacun de ces éléments RC représente une couche distincte à la surface du lithium. Le nombre d'élément RC dans le circuit donne dans le cas général une indication du nombre de constantes de temps du système. Dans le cas de l'interface lithium/solution le nombre de constante de temps est associé au nombre de couches formées à l'interface. Le modèle qui sera employé (figure10) dans nos analyses est en fait une modification du modèle RC où les capacités sont remplacées par des éléments de phase constante (EPC) qui sont plus représentatifs pour des électrodes solides qui possèdent une certaine porosité comme mentionné dans la section 1.1.4. Les courbes d'impédance de ces électrodes sont des demi-cercles aplatis.

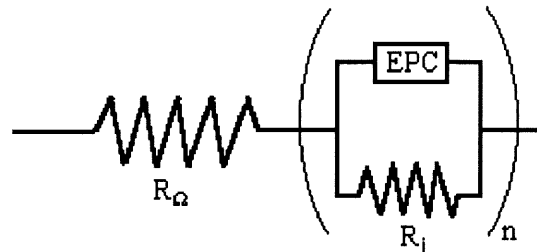


Figure 10. Circuit équivalent de l'impédance de l'interface Li/électrolyte.

1.2.1 Test F

Avec le modèle montré à la figure 10, il est possible d'approximer à peu près n'importe quelle courbe d'impédance ayant l'allure d'un grand demi-cercle aplati (représentation en plan

complexe) en utilisant plusieurs EPC en séries. Jusqu'à une certaine limite, le nombre de paramètre EPC n'a plus de signification physique et statistique. Le Test F est un test statistique qui permet de vérifier si l'ajout de paramètres (EPC, dans ce cas-ci) est valable pour effectuer l'approximation.

$$F_1 = \frac{(SS_I - SS_{II}) / p_r}{SS_I / (n - p)} \quad [1.21]$$

$$F = (p_r, n - p) \quad [1.22]$$

où F est obtenue dans une table (29)

et

SS_I = somme des carrés pondéré

SS_{II} = somme des carrés pondéré avec paramètres ajoutés

p_r = nombre de paramètres ajoutés

n = nombre de données

p = nombre de paramètres avant l'ajout de paramètres supplémentaires

Si $F_1 > F$, alors l'ajout des paramètres est justifié

1.3 Conductivité spécifique

Les solutions électrolytiques obéissent à la loi d'Ohm tout comme les conducteurs métalliques. La résistance, R d'un conducteur dépend de sa nature et de sa géométrie:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad [1.23]$$

où l est la distance entre les électrodes (cm) dans la cellule de conductivité, A , la surface (cm^2) de celles-ci, et ρ est la résistivité spécifique (Ω).

L'inverse de la résistance est appelé la conductance (L) (Ω^{-1}).

$$L = 1/R \quad [1.24]$$

La conductivité spécifique, κ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est l'inverse de la résistivité (ρ).

$$\kappa = 1/\rho \quad [1.25]$$

Pour une cellule donnée, le rapport l / A est une constante appelée constante de la cellule (k) (cm^{-1}), elle est déterminée expérimentalement. L'équation complète de la conductivité spécifique est :

$$\kappa = k/R \quad [1.26]$$

1.4 Mesures à potentiel contrôlé

1.4.1 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à imposer à une électrode de travail une différence de potentiel par rapport à une électrode de référence, tout en mesurant le courant qui la traverse à l'aide d'une électrode auxiliaire. Le courant mesuré se compose de deux parties, l'une capacitive, i_c et l'autre faradique, i_f , cette dernière est associée à la réaction faradique des espèces qui diffusent vers l'électrode de travail. La variation du potentiel imposé à l'électrode de travail est effectué linéairement en fonction du temps selon l'équation:

$$E = E_0 + vt \quad [1.27]$$

où v est la vitesse de balayage (dE/dt) en $V \cdot s^{-1}$, et E_0 est le potentiel initial. Les vitesses de balayage sont généralement comprises entre $0.01 V \cdot s^{-1}$ et $1000 V \cdot s^{-1}$ (19). Lorsque le sens du balayage est inversé, ceci permet d'obtenir un voltampérogramme appelé cyclique où les processus d'oxydation et de réduction peuvent être observés sur une même courbe.

Pour un système réversible (Nernstien), avec une diffusion linéaire semi-infinie, la résolution



des équations de diffusion de Fick, permet d'obtenir une relation entre le courant et le potentiel. Cette fonction atteint un courant maximum (i_p), décrit par la relation de Randles-Ševčík (19).

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} AC^* \quad [1.29]$$

où

i_p = courant de pic (A)

n = nombre d'électrons échangés dans la réaction

F = constante de Faraday ($96487 C \cdot eq^{-1}$)

D = coefficient de diffusion de l'espèce électroactive Ox ou Red ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

v = vitesse de balayage ($V \cdot s^{-1}$)

A = surface géométrique de l'électrode (cm^2)

C^* = concentration de l'espèce Ox ou Red au sein de l'électrolyte ($mol \cdot cm^{-3}$)

Cette même relation du courant avec le potentiel, permet d'établir les critères de réversibilité d'un système (19):

$$E_p - E_{1/2} = 1.109 \frac{RT}{nF} \quad \text{ou} \quad \frac{-28.5 \text{ mV}}{n} \quad [1.30]$$

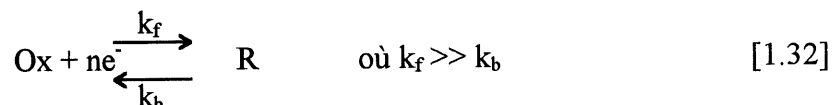
$$E_{pa} - E_{pc} = 2.22 \frac{RT}{nF} \quad \text{ou} \quad \frac{57 \text{ mV}}{n} \quad [1.31]$$

E_p : potentiel de pic (a = anodique, c = cathodique en balayage cyclique)

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague

Le potentiel de pic E_p peut être utilisé pour identifier un produit de réaction.

Dans le cas d'une réaction irréversible,



l'équation de Nernst n'est plus valable. Un terme tenant compte de la vitesse d'échange des électrons doit être ajouté. Les symboles α pour désigner le coefficient de transfert de charge et n_α pour le nombre d'électron échangé dans l'étape la plus lente de la réaction globale sont utilisés. L'équation du courant de pic est donc (19):

$$i_p = 2.99 \times 10^5 n(\alpha n_\alpha)^{1/2} D_o^{1/2} \nu^{1/2} A C_o^* \quad [1.33]$$

Le courant de pic bien que différent dans le cas d'une réaction réversible ou irréversible, est directement proportionnel à la concentration des composés électroactifs en solution.

1.4.2 Chronocoulométrie

La chronocoulométrie fait appel au même montage que la voltampérométrie cyclique soit trois électrodes (travail, auxiliaire et référence). L'électrode de travail est maintenue à un potentiel E_i dans une solution homogène d'espèces électroactives. Au temps $t=0$, un saut de potentiel est appliqué, E_f , ce potentiel est suffisamment négatif pour qu'un courant faradique ait lieu et

soit limité par la diffusion. L'équation de Cottrell (eq. [1.34]) décrit la réponse chronoampérométrique et son intégrale à $t=0$ donne l'accumulation de charge qui passe durant la réaction (19).

$$Q_d = \frac{2nFAD_o^{1/2}C_o^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad [1.34]$$

Cette relation basée sur la seconde loi de diffusion de Fick, s'applique à tout système limité par la vitesse du transfert de masse et non par la cinétique du transfert de charge. Cette technique sera utilisée pour mesurer la charge lors des électrolyses préparatives à potentiel contrôlé pour l'étude de la dégradation des électrolytes.

1.4.3 Chronopotentiométrie

Dans la technique chronopotentiométrique, un courant constant circule entre les électrodes de travail et auxiliaire et le potentiel de l'électrode de travail est suivi en fonction du temps par rapport à l'électrode de référence. Pour un système réversible (eq. [1.28]) l'équation de Nernst s'applique. L'évolution du potentiel avec le temps est donné par (19):

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad [1.35]$$

où $E_{\tau/4}$ est le potentiel du quart de vague (l'équivalent de $E_{1/2}$ en voltampérométrie)

$$E_{\tau/4} = E^0 - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_o}{D_R} \quad [1.36]$$

τ est appelé le temps de transition. C'est le temps nécessaire pour que la concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode, devienne nulle et E^0 est le potentiel standard.

La chronopotentiométrie sera employée pour le cyclage des batteries. Le potentiel de la batterie est suivi en fonction du temps lors de l'imposition d'un courant de charge puis de décharge. L'allure générale de la courbe chronopotentiométrique est montrée à la figure 11.

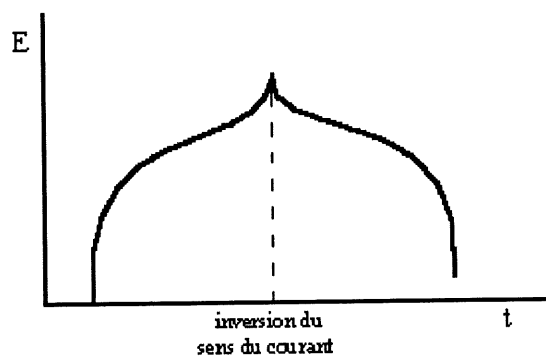


Figure 11. Courbe chronopotentiométrique avec inversion du sens du courant.

CHAPITRE 2

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

2.1 Préparation des électrolytes, solvants et cathodes

Les sels de lithium LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 et les solvants DME (1,2-diméthoxyéthane), PC (carbonate de propylène) et EC (carbonate d'éthylène) proviennent de la compagnie TOMIYAMA, et sont de "qualité batterie" (minimum d'impuretés). Ils sont conservés sous atmosphère inerte et sont utilisés tel que reçu. Le sel de lithium LiTFSI de la compagnie 3M est séché sous vide à 120°C dans un pistolet à deux compartiments (figure 12). Un des compartiments contient du P_2O_5 pour capter l'eau contenue dans le sel LiTFSI. Le P_2O_5 est remplacé au fur et à mesure qu'il réagit. Le séchage est considéré complet lorsque le P_2O_5 demeure intact après plusieurs heures dans le pistolet. Le sel LiTFSI est très hygroscopique, il est conservé sous vide durant le transfert dans la boîte à gants après le séchage.

2.1.1 Purification du N,N,N',N'-tétraéthylsulfamide (TESA)

La TESA provient de la compagnie Omega avec une pureté $>99\%$. La TESA est refluée sur CaH_2 sous pression réduite durant environ 16 heures avant la distillation. La coloration passe de jaunâtre à brun foncé lors du chauffage. Après le reflux, la TESA est distillée sous pression réduite. La température d'ébullition varie entre 120°C et 160°C dépendamment du vide obtenu. La TESA est gardée sous vide durant son transfert dans la boîte à gants.

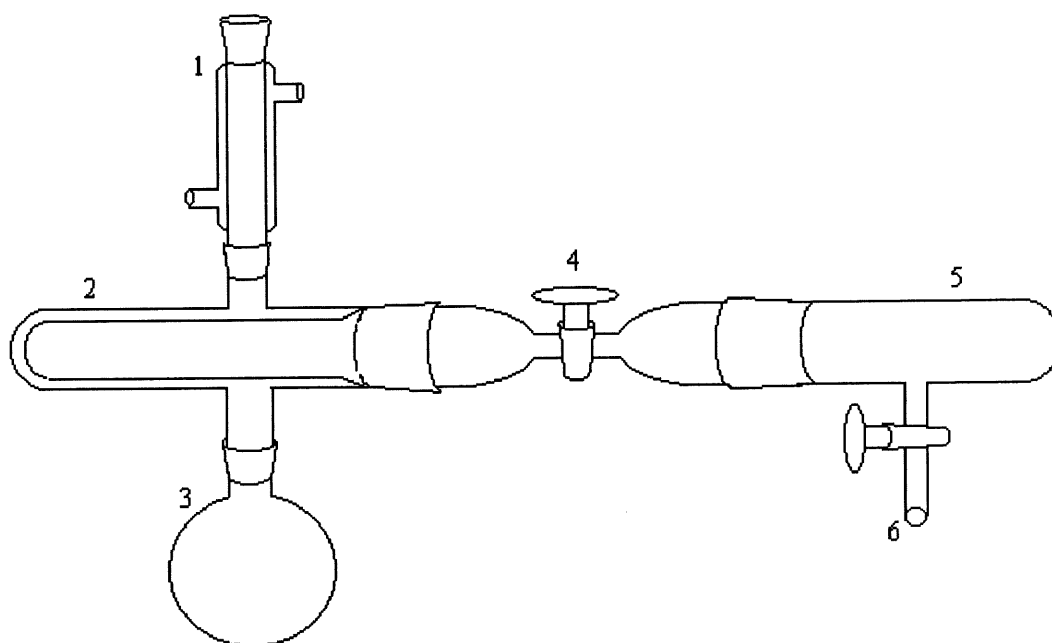


Figure 12. Pistolet pour le séchage des sels

- 1-réfrigérant
- 2-compartiment pour le sel à sécher
- 3-ballon pour le solvant
- 4-robinet séparant les deux compartiments
- 5-compartment pour le P_2O_5
- 6-vide provenant de la pompe

2.1.2 Synthèse du sel de perchlorate de tétrabutylammonium (PTBA)

Le perchlorate de tétrabutylammonium est obtenu à partir du mélange en quantités stoechiométriques de bromure de tétrabutylammonium (Aldrich, 99%) et d'acide perchlorique 70% (Fisher). Le précipité blanc obtenu est filtré et lavé abondamment avec de l'eau déionisée (NANOpure Barnstead Ultra Pure Water System). Pour s'assurer qu'il n'y ait plus de trace de bromure, quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent sont ajoutées à l'eau de lavage. Ensuite le sel PTBA est dissout dans un volume minimal d'acétone et recristallisé en ajoutant

de l'eau déionisée. Le sel est séché sous vide à 140°C en présence de P_2O_5 pendant quelques jours (dépendamment de la quantité d'eau contenue) et gardé sous vide lors du transfert dans la boîte à gants.

2.1.3 Synthèse du sel bis(trifluorométhanesulfone) imidure de tétrabutylammonium (TFSITBA)

Une quantité connue de sel de lithium LiTFSI est d'abord mise en solution dans de l'eau déionisée puis du HCl concentré est ajouté en proportion stoechiométrique. L'amine obtenue est extraite avec de l'éther diéthylique. La phase organique est lavée abondamment avec de l'eau pour enlever tout le chlorure de lithium formé. Ceci est contrôlé par une solution de $AgNO_3$ dans l'eau de lavage. L'éther est ensuite évaporé et le liquide jaunâtre obtenu est mélangé avec une quantité stoechiométrique d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium 40% en poids (Aldrich). Le précipité blanc formé est lavé abondamment avec de l'eau déionisée, et séché sous vide à environ 65°C en présence de P_2O_5 pendant environ 24 heures.

2.1.4 Fabrication de la cathode composite de $Li_xMn_2O_4$

Les cathodes sont fabriquées à partir du mélange d'une poudre d'oxyde de manganèse lithiée ($Li_xMn_2O_4$) et de carbone servant de matrice pour assurer la conductivité. Ce mélange est lié avec le polymère PVDF (polyvinylidifluoré). La quantité nécessaire de PVDF pour obtenir 5% du poids total de la cathode est ajouté au mélange de poudre de $Li_xMn_2O_4$ et de carbone. L'ensemble est par la suite mélangé dans du cyclopentanone dans une proportion d'environ 30% pour donner une consistance relativement épaisse. Cette suspension est par la suite épandue à l'aide d'un gabarit 350 μm sur des disques d'aluminium prétaillés d'épaisseur de 28 μm . Les épandages résultants sont séchés sous vide durant 24 heures à 120°C. La cathode

sèche a une épaisseur d'environ 100 μm . Sa capacité théorique est de 3.15C pour insérer un atome de lithium par molécule de Mn_2O_4 dans le réseau spinnel.

2.2 Mesures électrochimiques

Toutes les mesures sont effectuées dans une boîte à gants (VAC atmosphere) sous atmosphère contrôlée d'argon. Le tamis de la boîte à gants servant à maintenir l'atmosphère exempt d'oxygène et d'humidité est régénéré périodiquement en y faisant circuler un mélange d'argon et d'hydrogène 6% à chaud. Une ampoule percée est allumée en permanence à l'intérieur de la boîte à gants pour vérifier l'absence d'oxygène. Celle-ci s'éteint à la moindre présence d'oxygène dans l'atmosphère de la boîte à gants.

2.2.1 Conductivités spécifiques des électrolytes

La conductivité spécifique des électrolytes a été déterminée par la mesure de la résistance des solutions avec la technique d'impédance ca (courant alternatif). Les valeurs des résistances des solutions sont obtenues par approximation non linéaire des courbes d'impédance. La cellule de conductivité est montrée à la figure 13. Celle-ci comporte deux électrodes de platine parallèles d'une surface de 1 cm^2 chacune et distantes l'une de l'autre de 2.37 cm. La constante de la cellule a été mesurée avec une solution standard de KCl 1.0M. Les résistances des solutions ont été mesurées à différentes concentrations de sel de lithium en augmentant la température de -12°C à 25°C en six intervalles. La concentration est augmentée dans la solution par ajout de quantités connues de sel de lithium et la température est contrôlée par un bain thermostaté (JULABO F 20). Les conditions expérimentales pour les mesures d'impédance sont données dans le tableau 1.

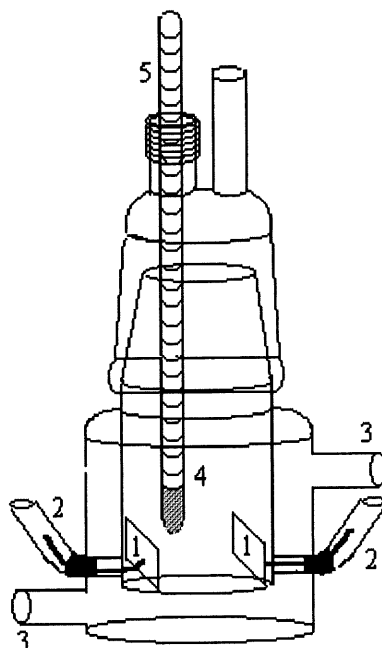


Figure 13. Cellule pour les mesures de conductivités spécifiques des électrolytes.

- 1- électrodes (plaquettes de platine 1cm²)
- 2- contact électrique avec du mercure
- 3- circulation du liquide thermostaté
- 4- compartiment pour l'électrolyte
- 5- thermomètre

Tableau 1. Conditions expérimentales pour les mesures de la conductivité spécifique des sels de lithium dans les divers solvants.

solutions	conditions expérimentales
LiTFSI-TESA LiTFSI-DME	impédancemètre: Schulmberger/Solartron fréquence: 5 Hz à 10 MHz amplitude ca: 10 mV
LiTFSI-DME LiTFSI-PC	amplificateur sélecteur de phase: PAR M5210 potentiostat: PAR M263 fréquence: 10 Hz à 10 KHz amplitude ca: 10 mV
LiTFSI-PC:EC (1:1) LiTFSI-TESA LiClO ₄ -TESA LiPF ₆ -TESA	amplificateur sélecteur de phase: PAR M5210 potentiostat: PAR M273 fréquence: 10 Hz à 100 KHz amplitude: 10 mV

2.2.2 Voltampérométrie cyclique

Les mesures sont prises dans la cellule électrochimique à un compartiment illustrée à la figure 14. Une électrode auxiliaire de platine y est introduite dans un compartiment séparé par un verre fritté. L'électrode de référence est le couple réversible Ag/Ag^+ en présence de l'électrolyte de travail dans un compartiment séparé d'un verre fritté et relié à la cellule par un capillaire de Luggin. Les électrodes de travail utilisées sont des disques de carbone vitreux, d'or, de platine, ou de nickel de surfaces variant de 0.17 cm^2 à 0.32 cm^2 insérés dans une tige de Kel-F. Les courbes voltampérométriques sont enregistrées avec un enregistreur X-Y. Un potentiostat PAR 173 (EG&G) est couplé à un générateur de potentiel PAR 176 (EG&G) sur lequel les limites de potentiel et la vitesse de balayage sont réglées. Dans chacune des solutions étudiées, le potentiel de l'électrode de référence Ag/Ag^+ est mesuré par rapport au

couple réversible Li/Li^+ (en plongeant une tige de lithium frais dans la solution) pour exprimer les valeurs de potentiels par rapport à Li/Li^+ sur les voltampérogrammes. Toutes les mesures sont effectuées à température ambiante.

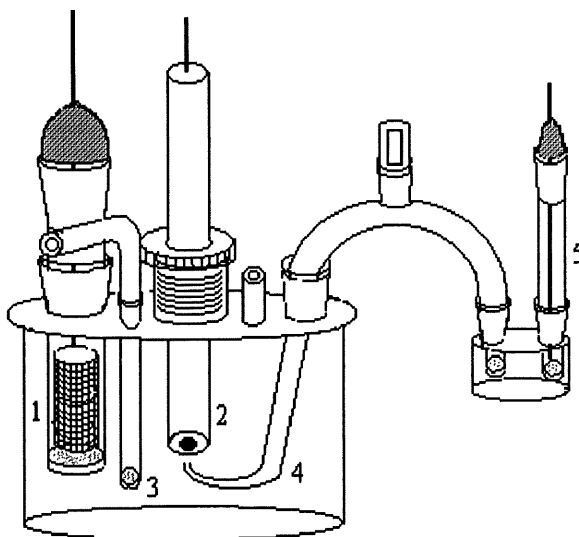


Figure 14. Cellule électrochimique pour les mesures de voltampérométrie cyclique.

- 1- électrode auxiliaire: grille de platine
- 2- électrode de travail insérée dans une tige de KEL-F
- 3- barbotage de gaz inerte
- 4- capillaire de Luggin
- 5- électrode de référence Ag/Ag^+

2.2.3 Électrolyses

Les électrolyses sont effectuées à potentiel constant dans la même cellule que les mesures de voltampérométrie cyclique (figure 14). L'électrode de travail est une plaquette de carbone vitreux d'environ 4 cm^2 de surface. Le contact électrique est assuré par un fil de cuivre collé sur le carbone avec de l'époxy à l'argent. Les électrodes auxiliaire et de référence sont les mêmes que pour la voltampérométrie cyclique. Le potentiel est fixé par un potentiostat PAR

173 couplé à un générateur de potentiel PAR 176. La charge est mesurée par un coulomètre intégré dans le potentiostat. Au fur et à mesure que l'électrolyse progresse, des échantillons sont recueillis et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (Hewlett Packard 5890 série II) couplée avec un spectrophotomètre de masse (Hewlett Packard 5971) servant de détecteur.

2.2.4 Spectroscopie d'impédance ca

Les mesures d'impédance sont effectuées à l'aide d'un amplificateur sélecteur de phase PAR M5210 (EG&G) sur une gamme de fréquence variant de 0.01Hz à 100KHz et une tension sinusoïdale surimposée de 5 mV. Le potentiel de travail est contrôlé à l'aide d'un potentiostat PAR M273 (EG&G). L'acquisition des données est assistée par un ordinateur compatible IBM à l'aide du programme PAR M388. La figure 15 montre la cellule utilisée pour ces mesures. Deux disques de lithium (Foote) de 40µm d'épaisseur laminé sur du nickel sont placés face à face et séparés par une membrane en microfibre de verre de 0.3mm d'épaisseur (Whatman GF/A) imbibée de l'électrolyte à étudier. Le tout est monté entre deux tiges de nickel servant de collecteur de courant, lesquelles sont serrées l'une contre l'autre par des écrous en acier inoxydable 1/2" (Swagelok) dans une cellule de polypropylène. Les collecteurs de courant sont en aluminium si les cathodes de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{C}$ sont utilisées.

2.2.5 Mesures de charge et de décharge de la batterie

La cellule employée est la même que pour les mesures d'impédance ca (figure 15). Une des deux électrodes de lithium est remplacée par une cathode de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ et le collecteur de courant de la cathode est une tige d'aluminium au lieu du nickel. La charge et la décharge des batteries s'effectue à courant constant de 25µA à l'aide de cycleurs (IREQ) sur lesquels les limites de potentiels en charge (4.2V et 3.5V) et en décharge (2V) sont fixées. Les courbes chronopotentiométriques sont enregistrées avec un enregistreur Chessell 306.

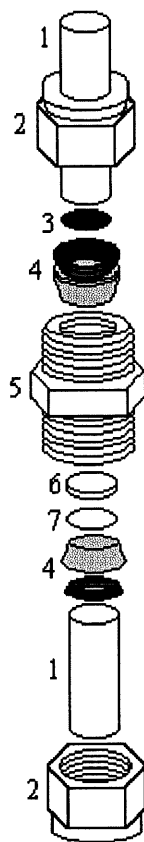


Figure 15. Montage pour mesures d'impédance ca et pour les mesures en cyclage de la batterie.

- 1- collecteur de courant en Ni ou Al
- 2- écrou en acier inoxydable (1/2" de Swagelok)
- 3- cathode ou disque de lithium pour mesures d'impédance
- 4- bague de serrage en polypropylène
- 5- corps de la cellule en polypropylène
- 6- membrane en microfibre de verre (Whatman)
- 7- anode de lithium

CHAPITRE 3

MESURES DE CONDUCTIVITÉ

La conductivité spécifique de l'électrolyte est un facteur important pour la performance d'un accumulateur au lithium. Une bonne conductivité signifie que l'ion Li^+ peut migrer avec facilité au sein de la solution. L'étude faite dans ce chapitre a pour but de connaître la conductivité spécifique de l'électrolyte LiTFSI/TESA et de situer celle-ci par rapport à d'autres systèmes connus. Comme cet électrolyte pourrait être utilisé à basses températures ($\leq 25^\circ\text{C}$), autant comme plastifiant dans des accumulateurs à électrolyte polymère que dans des accumulateurs à électrolyte liquide, l'étude a été effectuée à plusieurs températures.

La conductivité spécifique du sel de lithium LiTFSI a été mesurée dans quelques solvants fréquemment étudiés pour les batteries au lithium (voir annexe 2 pour un exemple de courbe d'impédance pour la cellule de conductivité). Les figures 16 à 19 représentent respectivement les résultats des conductivités spécifiques en fonction de la concentration du LiTFSI à différentes températures pour les solvants TESA, DME, PC et le mélange PC-EC (1:1). La concentration du sel est exprimée en molalité puisque la concentration est augmentée par l'ajout d'une quantité connue de sel à l'intérieur même de la cellule de mesure sans changer la quantité de solvant. Dans chacun de ces systèmes, la conductivité augmente avec la concentration, atteint une valeur maximale, et diminue par la suite avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI. L'augmentation rapide de la conductivité avec la concentration indique un degré constant de dissociation ionique du sel dans le solvant. Après le maximum de conductivité, c'est l'augmentation de la viscosité (entre autres) de la solution qui a pour effet de diminuer la facilité des ions à migrer. La conductivité augmente avec l'élévation de la température, de la même façon dans chacun des solvants sauf pour le DME où à faible concentration (0.1m), la température ne semble pas avoir d'effet sur la conductivité. Le même phénomène a été observé par Perron *et al.* (30) pour le LiClO_4 dans le DME. Ceux-ci ont rapporté que dans le DME, le pairage d'ion est très important et que c'est ce phénomène qui

contrôle la conductivité dans ce solvant. Il est possible qu'à faibles concentrations ($<0.1m$), une certaine cristallinité se forme pour laquelle la température n'a aucun effet sur la conductivité.

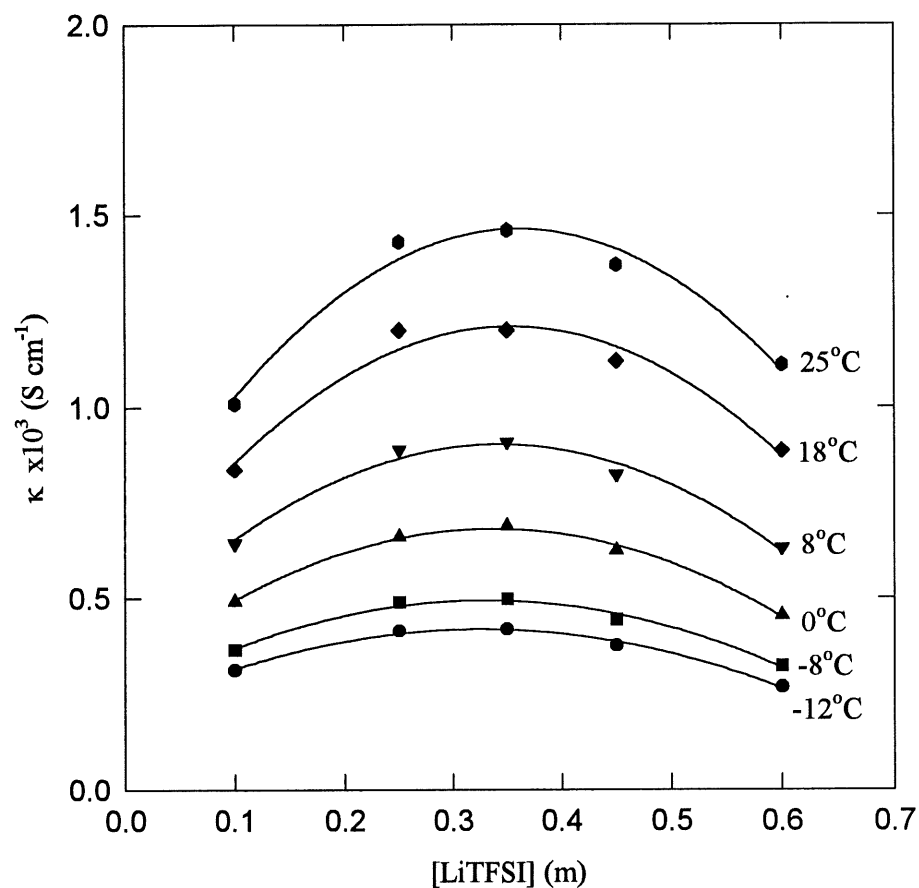


Figure 16. Conductivité spécifique en fonction de la concentration (molalité) du sel de lithium LiTFSI dans la TESA à différentes températures.

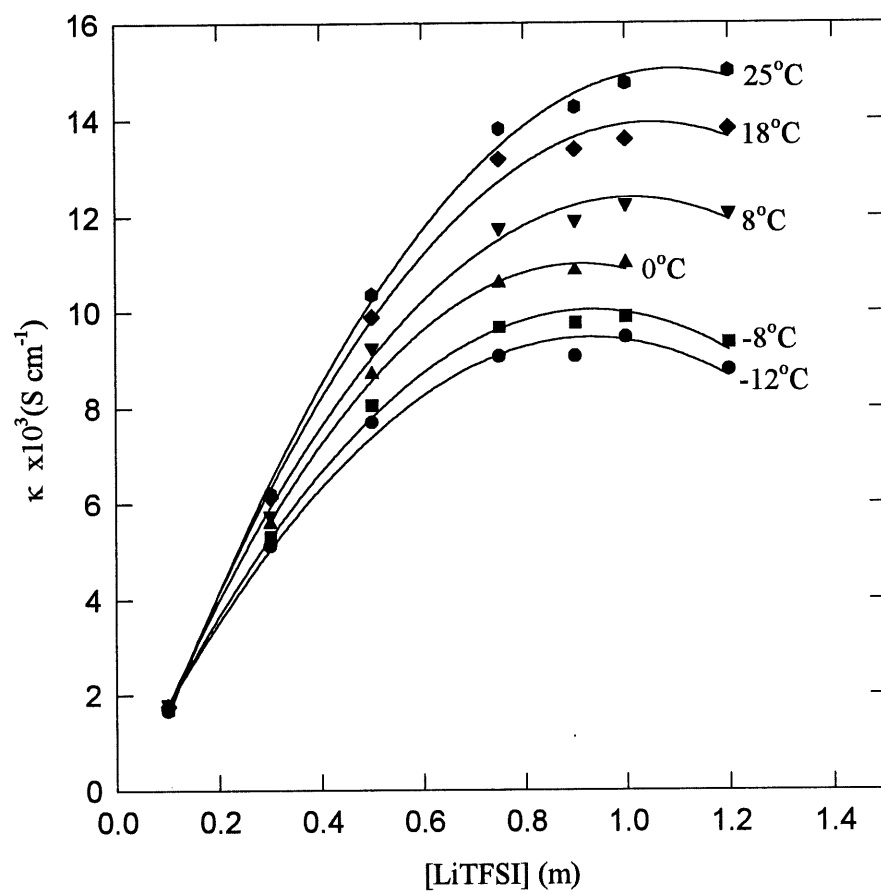


Figure 17. Conductivité spécifique en fonction de la concentration (molalité) du sel de lithium LiTFSI dans le DME à différentes températures.

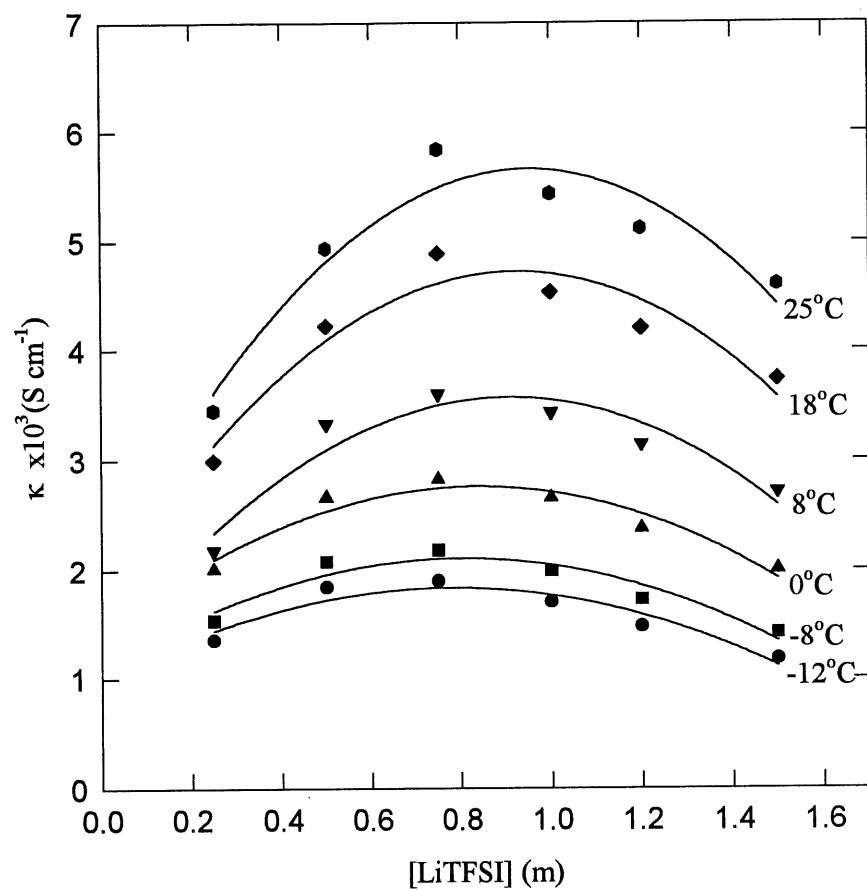


Figure 18. Conductivité spécifique en fonction de la concentration (molalité) du sel de lithium LiTFSI dans le PC à différentes températures.

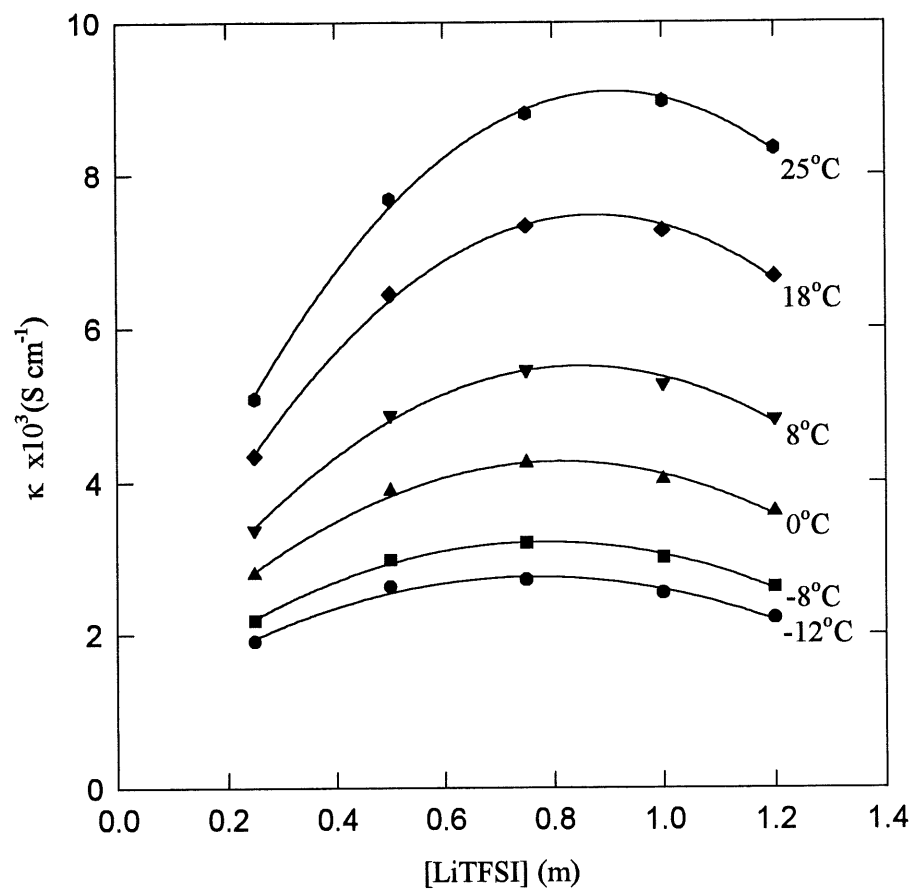


Figure 19. Conductivité spécifique en fonction de la concentration (molalité) du sel de lithium LiTFSI dans le mélange PC-EC (1:1) à différentes températures.

Le tableau 2 résume les résultats de conductivité pour le LiTFSI dans les divers solvants aux températures extrêmes d'analyse. La conductivité maximale du LiTFSI apparaît comme suit: DME>PC-EC>PC>TESA. Ces valeurs de conductivité maximales sont obtenues par l'approximation des courbes par un polynôme du 2^e ordre pour chacune des températures. Bien que la conductivité maximale soit la plus faible dans la TESA, soit $\sim 1.5 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C et $4 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à -12°C, elle demeure tout de même acceptable pour un électrolyte pour des applications batteries ($> 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). De plus, c'est dans la TESA que la concentration de LiTFSI est la plus faible pour atteindre la conductivité maximale (un exemple d'une courbe d'impédance obtenue avec la cellule de conductivité est montré en annexe). Ceci est très intéressant d'un point de vue application considérant que pour certaines batteries au lithium la quantité de sel utilisée représente une bonne portion du coût de ces batteries. C'est principalement la grande viscosité de la TESA qui limite la conductivité spécifique. Comme le montre le tableau 3, la TESA a une viscosité beaucoup plus grande que les autres solvants étudiés. La constante diélectrique de la TESA est plus faible que celle du PC et du EC ce qui peut diminuer la dissociation des électrolytes dans la TESA et donc de diminuer la conductivité spécifique.

Pour démontrer l'effet du solvant TESA sur la conductivité, les sels de lithium fréquemment étudiés tels LiClO_4 et LiPF_6 (16, 30, 31, 32), ont été utilisés pour mesurer leur conductivité spécifique à différentes concentrations et températures dans la TESA (figures 20 et 21). L'augmentation de la conductivité spécifique avec la concentration va dans le même sens que pour le LiTFSI dans la TESA (figure 16) et est en accord avec ce qui est attendu pour des solvants de grande viscosité et de grande constante diélectrique (16). Le tableau 4 montre les conductivités maximales des sels LiTFSI, LiClO_4 et LiPF_6 dans la TESA. Une augmentation de la conductivité spécifique en changeant l'anion de ClO_4^- à PF_6^- et TFSI⁻ a été trouvé sur une grande échelle de températures. Webber (16) a démontré que la grande délocalisation de l'anion TFSI⁻ ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) réduit le pairage d'ions dans les solvants non-aqueux. Bien que les solutions de LiTFSI puissent avoir une grande viscosité, la délocalisation de l'anion rend cet électrolyte plus conducteur que ceux contenant les anions PF_6^- et ClO_4^- . Ceci est consistant avec le fait que le sel de lithium LiTFSI avec son anion complexe a probablement

une faible énergie de réseau et donne une meilleure conductivité que LiClO_4 et LiPF_6 dans la TESA. Le solvant TESA possède un centre riche en électrons qui favorise la solvation

Tableau 2. Conductivités spécifiques maximales pour LiTFSI dans différents solvants à différentes températures.

solvant	température (°C) ± 1	concentration (m)	κ ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
TESA	-12	0.32	0.417
	25	0.35	1.463
DME	-12	1.12	9.495
	25	1.29	15.028
PC	-12	0.68	2.657
	25	0.83	5.666
PC/EC (1:1)	-12	0.59	2.705
	25	0.76	9.015

Tableau 3. Constantes physiques des solvants (31, 33, 34).

solvant	$\epsilon(25^\circ\text{C})$	$\eta(\text{cp}, 20^\circ\text{C})$	densité	T° ébullition (°C)
DME	5.5	0.48	0.8628	83-84
PC	64.4	2.5	1.2029	241
EC	95.3	1.9 (40°C)	1.3214	248
TESA	30	4.68	1.4485	249-251

des cations plutôt que les anions. Le sel LiPF_6 n'est soluble dans la TESA qu'en faible quantité ($\sim 0.1\text{m}$). La conductivité maximale du LiPF_6 dans la TESA (Tableau 4) est en fait la conductivité où la limite de solubilité du LiPF_6 est atteinte. Le sel LiTFSI est beaucoup plus soluble dans la TESA. Même si la TESA favorise la solvation des cations, la délocalisation

de la charge sur l'anion TFSI⁻ et la similitude de sa structure avec le solvant TESA facilite la solvation (*similia similibus solvuntur*).

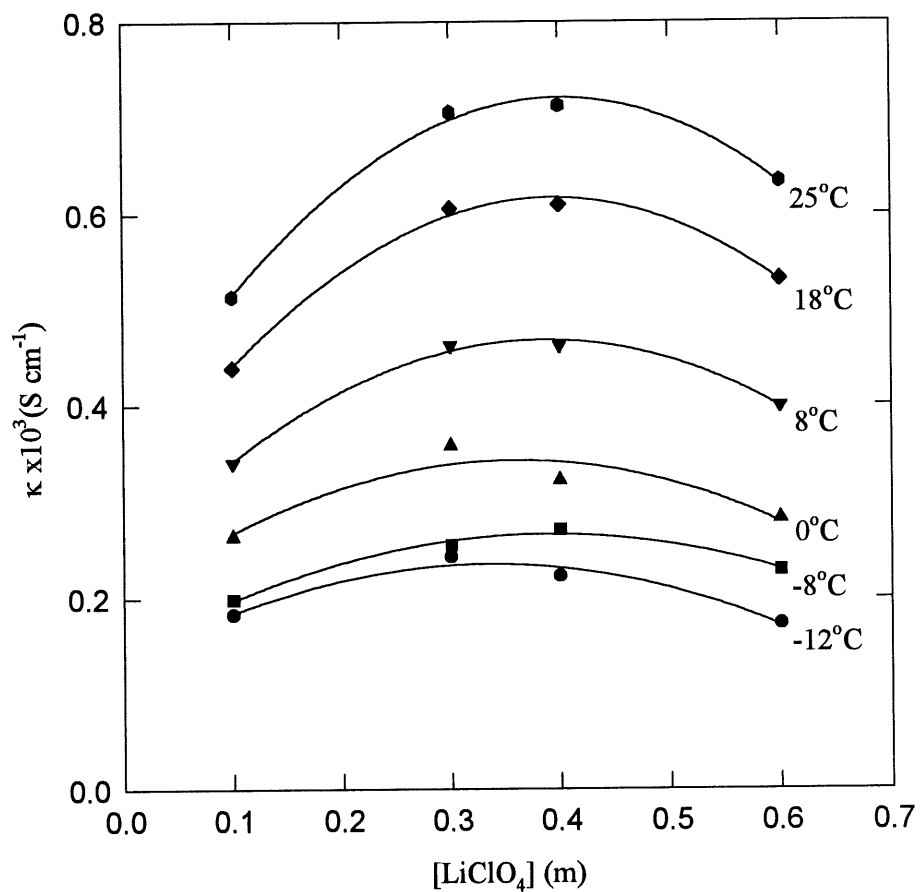


Figure 20. Conductivité spécifique en fonction de la concentration du sel de lithium LiClO_4 dans la TESA à différentes températures.

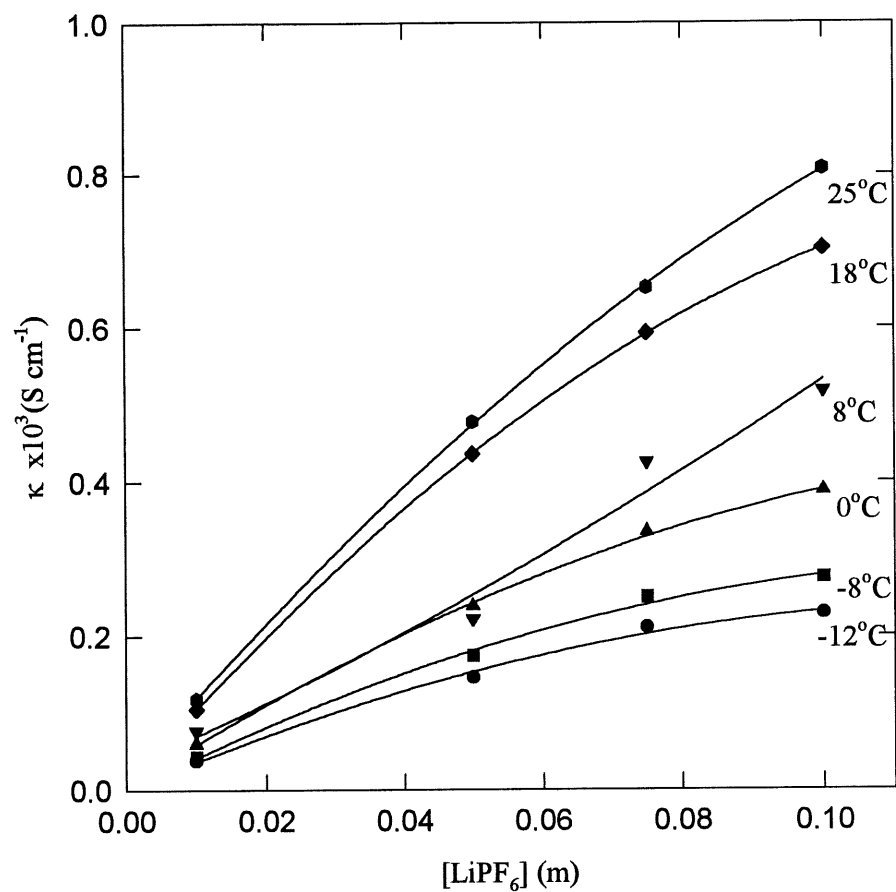


Figure 21. Conductivité spécifique en fonction de la concentration du sel de lithium LiPF_6 dans la TESA à différentes températures.

Tableau 4. Conductivités maximales des sels LiTFSI, LiPF₆ et LiClO₄ dans la TESA.

sel de lithium	température (°C) ±1	concentration (m)	κ (10 ⁻³ S·cm ⁻¹)
LiTFSI	-12	0.32	0.417
	25	0.35	1.463
LiPF ₆	-12	0.13	0.229
	25	0.13	0.807
LiClO ₄	-12	0.32	0.173
	25	0.38	0.601

La différence entre les concentrations de conductivité maximale à 25°C et -12°C est beaucoup moins grande pour les différents sels dans la TESA (tableau 4) que pour le LiTFSI dans les différents solvants (tableau 2) où les différences de concentrations sont beaucoup plus grandes. Ceci démontre que la température a beaucoup moins d'effets sur les propriétés physiques de la TESA, comme la viscosité et la constante diélectrique, que sur les autres solvants (DME, PC et EC).

La concentration où la conductivité spécifique est maximale pour l'électrolyte LiTFSI/TESA est de 0.35m à 25°C et de 0.32m à -12°C (tableau 4). La concentration de 0.35m (0.37M) sera utilisée afin de travailler dans la condition de conductivité électrolytique la plus favorable pour éviter la contribution de la résistance de la solution pour toutes les mesures électrochimiques.

CHAPITRE 4

ÉTUDES VOLTAMPÉROMÉTRIQUES

Pour qu'un solvant aprotique puisse être employé dans une batterie au lithium, il doit être stable électrochimiquement sur l'échelle de potentiel déterminée (ou fixée) par la cathode utilisée en présence de l'anode de lithium. Le domaine d'intérêt dans cette étude est de 4 volts.

4.1 Voltampérométrie cyclique

Le domaine d'électroactivité de l'électrolyte LiTFSI-TESA est étudié par la voltampérométrie cyclique. Cette technique permet de déterminer les limites de potentiels de réactivité de l'électrolyte en oxydation et en réduction et de mettre en évidence tous les processus électrochimiques qui peuvent subvenir entre ces limites. Dans un premier temps, pour faire l'étude voltampérométrique de l'électrolyte LiTFSI-TESA, le choix d'une électrode de travail est un facteur important. Cette électrode doit être inerte sur une grande échelle de potentiel (au minimum 4V), c'est-à-dire que l'oxydation du matériau de l'électrode ne doit pas limiter la fenêtre de potentiel de travail dans l'électrolyte étudié. Idéalement il doit y avoir le moins possible d'interactions entre le matériau d'électrode et l'électrolyte étudié, comme des phénomènes d'adsorption ou des phénomènes de passivation qui empêcheraient l'étude des processus électrochimiques propres à l'électrolyte.

Les premières mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées sur des électrodes de métaux nobles tels l'or et le platine. La figure 22 montre le voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M (équivalent à 0.35m) dans la TESA sur une électrode d'or. La fenêtre de potentiel se situe entre 0 et 4.4V vs Li/Li^+ . Entre ces limites de potentiels, plusieurs processus

de réduction (0.45V, 1.2V, 2.7V) et d'oxydation (1.0V, 3.5V, 4.25V) ont lieu. Aurbach *et al.* (35) ont fait une étude en utilisant une électrode d'or dans différents électrolytes dont les sels de lithium LiAsF_6 et LiClO_4 dans les solvants PC, THF et DME. Leurs résultats démontrent que plusieurs processus électrochimiques ont lieu sur l'électrode d'or dans les solvants aprotiques. Ces processus sont illustrés à la figure 23. Par analogie avec ces résultats nous pouvons associer les pics observés avec l'électrolyte LiTFSI-TESA. De cette façon le pic cathodique à 0.45V est associé à la déposition sous-nernstienne (UPD) du lithium sur l'or et le pic anodique à 1.0V retrouvé après l'inversion du sens de balayage est associé à la désorption sous-nernstienne (UPS) du lithium sur l'or.

Le processus de réduction observé à 1.2V est relié à la réduction de l'eau présente dans l'électrolyte. Les pics à 3.5V en oxydation et à 2.7V en réduction sont associés à la formation de l'hydroxyde d'or et à la réduction de cet hydroxyde. Le pic anodique à 4.25V peut être associé au début du processus d'oxydation de l'électrolyte. Tous ces processus observés sur l'or rendent moins adéquate l'utilisation de l'électrode d'or comme électrode de travail particulièrement à cause des phénomènes d'UPD-UPS dans la région de potentiel 0 à 1.5V qui peuvent cacher d'autres processus directement reliés à l'électrolyte LiTFSI-TESA. Par contre l'électrode d'or permet de détecter la présence d'eau dans l'électrolyte qui est un contaminant indésirable en présence d'une électrode de lithium. En effet le dosage de l'eau par la méthode Karl-Fisher révèle une quantité de 150 ppm d'eau dans la TESA et de 220 ppm d'eau dans une solution LiTFSI 0.37M dans TESA.

L'électrode de platine présente aussi une fenêtre de potentiel entre 0V et 4.4V dans l'électrolyte LiTFSI-TESA. Plusieurs pics de réduction et d'oxydation sont aussi retrouvés sur cette électrode. Comme dans le cas de l'or, les phénomènes d'UPD-UPS sont présents dans la région de potentiel de 0V à 1.5V (35). Il est difficile d'identifier les autres pics mais certains peuvent être associés à la formation et la réduction d'oxydes de platine dues à la présence d'eau comme le pic de réduction à 1.5V. À cause de la multitude des processus apparents sur l'or et le platine, il peut être difficile de cerner les réactions spécifiques du solvant ou du sel.

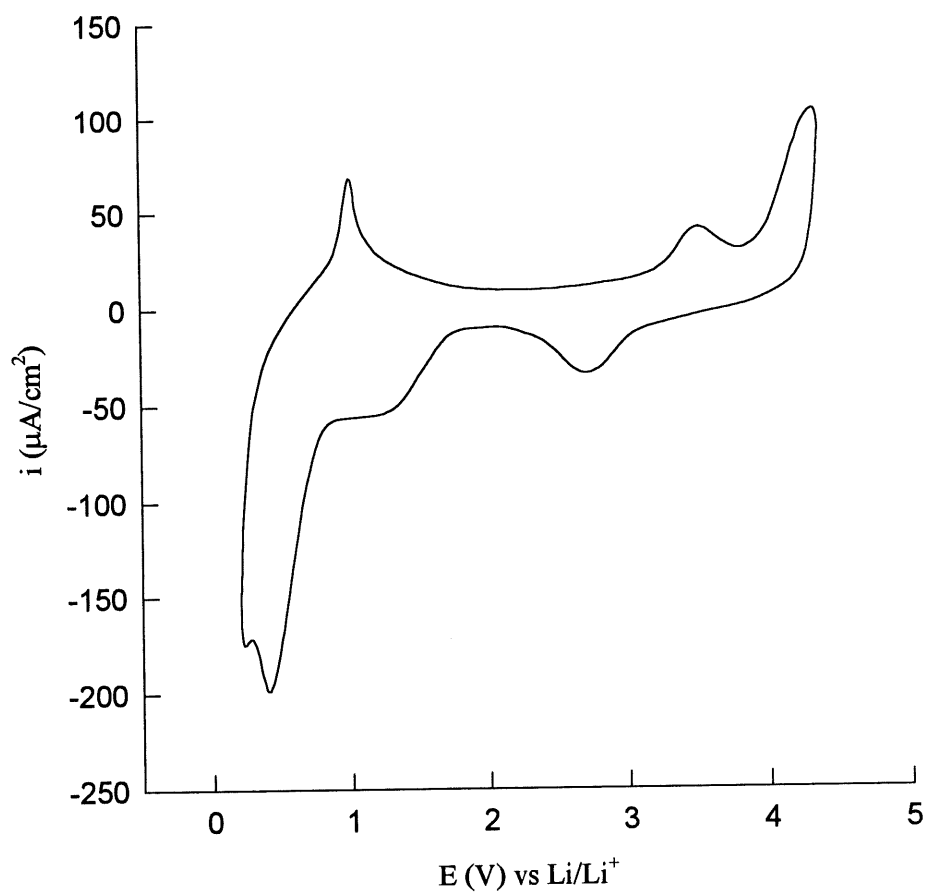


Figure 22. Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode d'or ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

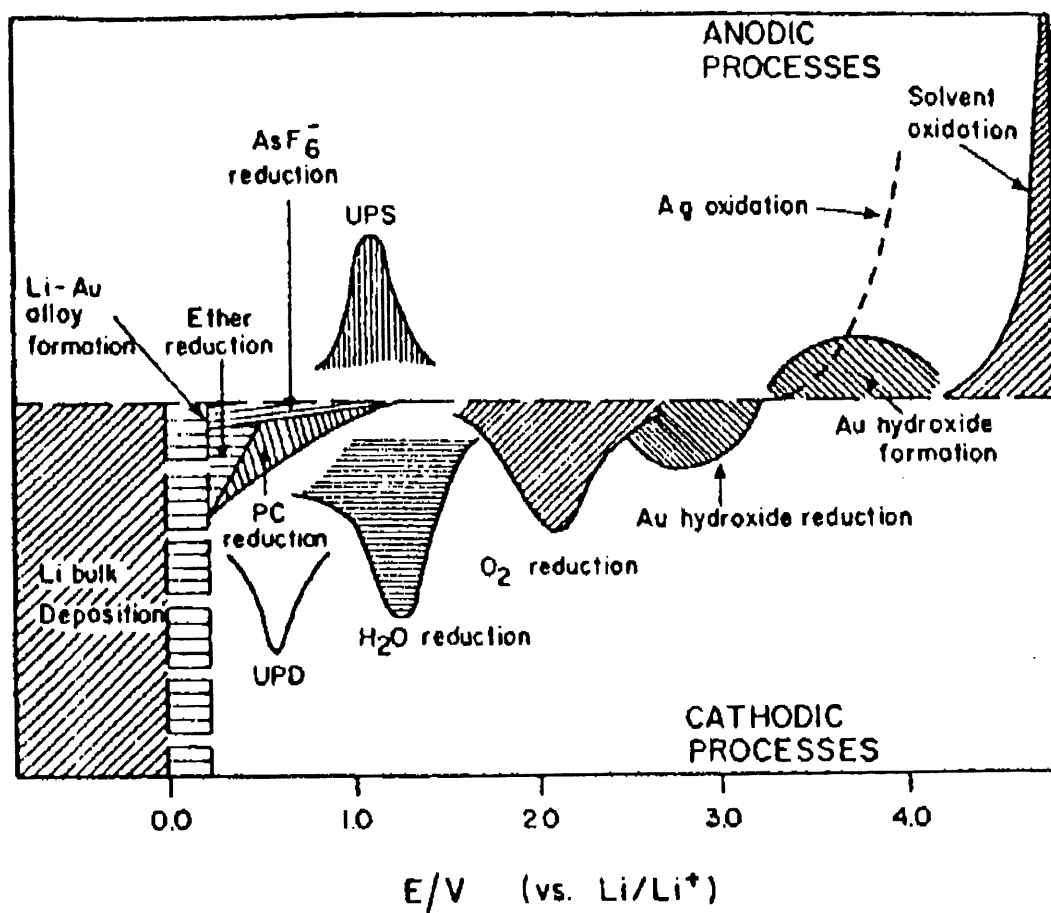


Figure 23. Processus électrochimiques des solutions de sels de lithium dans les solvants PC, THF et DME sur les électrode d'or et d'argent (35).

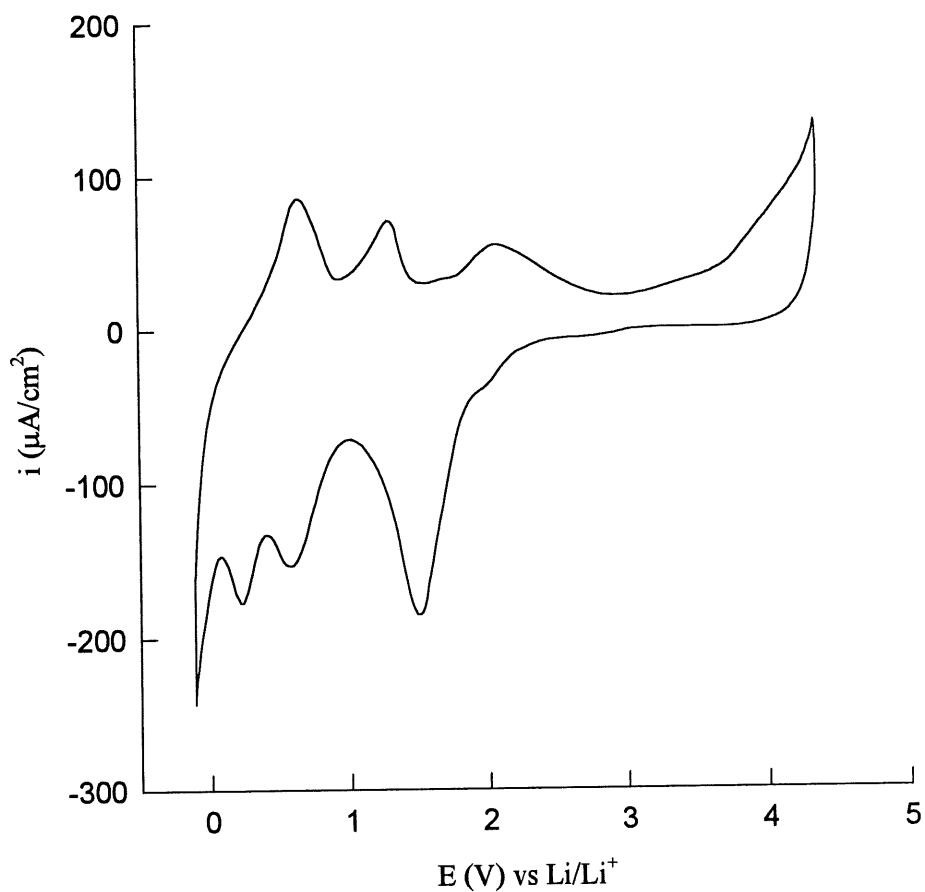


Figure 24. Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode de platine ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

En condition batterie, l'électrolyte peut être en contact avec les collecteurs de courant soient de la cathode ou de l'anode. La stabilité électrochimique des collecteurs de courant est donc importante. Si des phénomènes électrochimiques comme la corrosion des collecteurs de courant surviennent, ceci peut mettre en péril le bon fonctionnement de la batterie. Le nickel, qui sera utilisé comme collecteur de courant dans la batterie, a été employé comme électrode de travail. La figure 25 montre le voltampérogramme de l'électrode nickel dans l'électrolyte

LiTFSI-TESA. La fenêtre de potentiel est la même que pour l'or et le platine soit de 0V à 4.4V. Une multitude de pics anodiques et cathodiques sont observés. Probablement que toute la région 0 à 1.5V est associée au phénomène de l'UPD-UPS du lithium sur le nickel. Comme dans le cas des autres électrodes (or et platine) un pic anodique à 3.8V est observé juste avant la limite en oxydation de l'électrolyte. Étant donné que la fenêtre de potentiel pour l'électrode de nickel est la même que pour les électrodes d'or et de platine, la limite anodique à 4.4V vs Li/Li^+ provient de l'oxydation de l'électrolyte LiTFSI-TESA et n'est pas associée à l'oxydation massive du matériau d'électrode. Avec la grande région de potentiel (0 à 1.5V) qui est masquée par les processus d'UPD-UPS, l'électrode de nickel n'est pas non plus adéquate pour l'étude voltampérométrique de l'électrolyte LiTFSI-TESA.

Le carbone vitreux a aussi été utilisé comme matériau d'électrode. Le voltampérogramme de LiTFSI-TESA sur carbone vitreux est présenté à la figure 26. La fenêtre de potentiel se situe dans ce cas entre 0.45V et 4.4V vs Li/Li^+ . Des phénomènes d'oxydation sont présents aux potentiels de 3.75V à 4.2V et de réduction aux potentiels entre 0.5V et 1.0V et à 1.4V. Le phénomène d'intercalation du lithium dans le carbone est visible entre les potentiels de 0.5V à 1.0V. Le processus d'oxydation entre 3.75V et 4.2V est observé seulement si le balayage de potentiel a été effectué préalablement jusqu'à la région de potentiel 0.5V à 1.0V ou un courant cathodique est observé. Le pic anodique est d'autant plus grand si le balayage est effectué vers des potentiels encore plus négatifs. C'est cette électrode de carbone vitreux qui a été sélectionnée comme électrode de travail pour l'étude voltampérométrique dû à l'absence des phénomènes d'UPD-UPS sur cette électrode et de processus de formation d'oxyde avec la possibilité de présence d'eau dans l'électrolyte.

Il est possible d'observer d'autres phénomènes connus sur l'électrode de carbone vitreux pour démontrer que son inertie n'est pas en fait une quelconque passivation de l'électrode qui empêcherait d'autres processus faradiques de survenir sur la surface de celle-ci. La figure 27 montre le voltampérogramme d'une solution 0.2M LiAsF_6 dans DME sur l'électrode de

carbone vitreux. Le pic cathodique à 0.9V est la réduction de l'anion AsF_6^- comme il a aussi été observé sur une électrode d'or par Aurbach *et al.*(35).

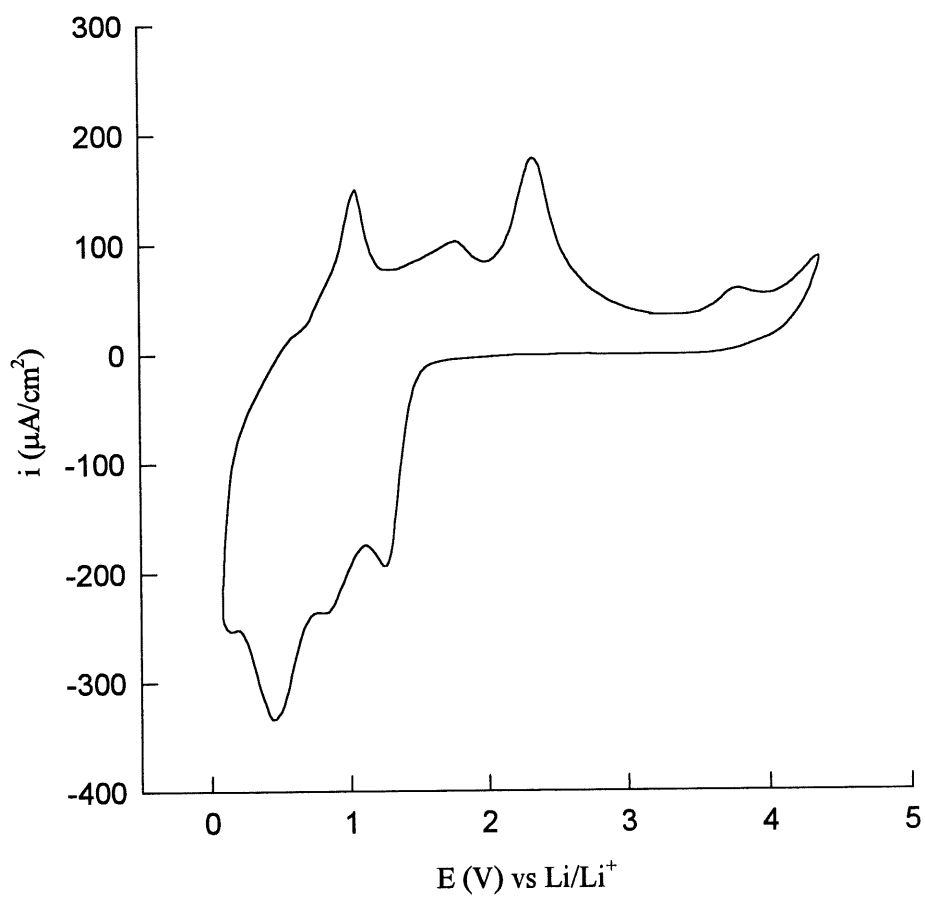


Figure 25. Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode de nickel ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

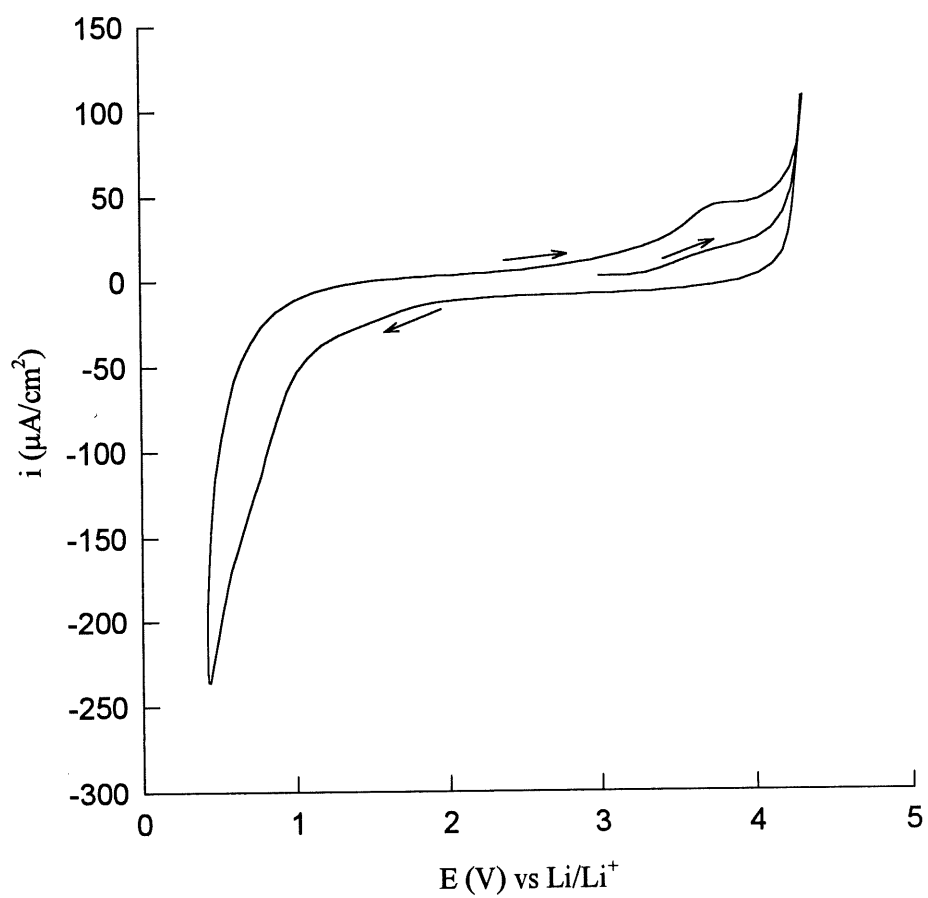


Figure 26. Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

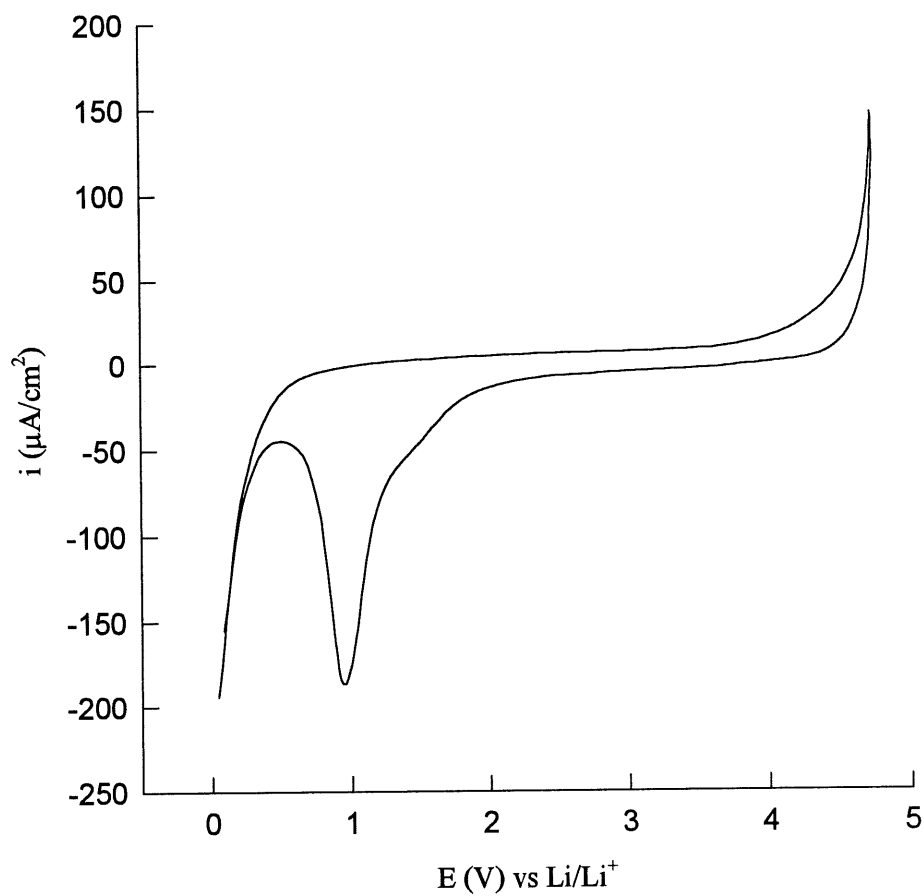


Figure 27. Voltampérogramme de l'électrolyte LiAsF_6 0.2M dans DME sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Le sel PTBA (perchlorate de tétrabutylammonium) est fréquemment employé comme électrolyte support inerte en milieu organique (36). Aurbach *et al.* (37) ont démontré que l'électrolyte PTBA-DME est stable au moins jusqu'à 3.5V vs Li/Li^+ sur une électrode d'or. Nous avons démontré que cet électrolyte est aussi stable sur l'électrode de carbone vitreux (figure 28) où aucun processus faradique sur la plage de potentiel de 0V à 4.75V n'a été observé. Sachant que la combinaison du sel PTBA et du solvant DME est inerte sur l'échelle

de potentiel désirée, l'étude des systèmes PTBA-TESA et LiTFSI-DME permettra d'isoler et de connaître les processus électrochimiques propres au solvant TESA et au sel LiTFSI.

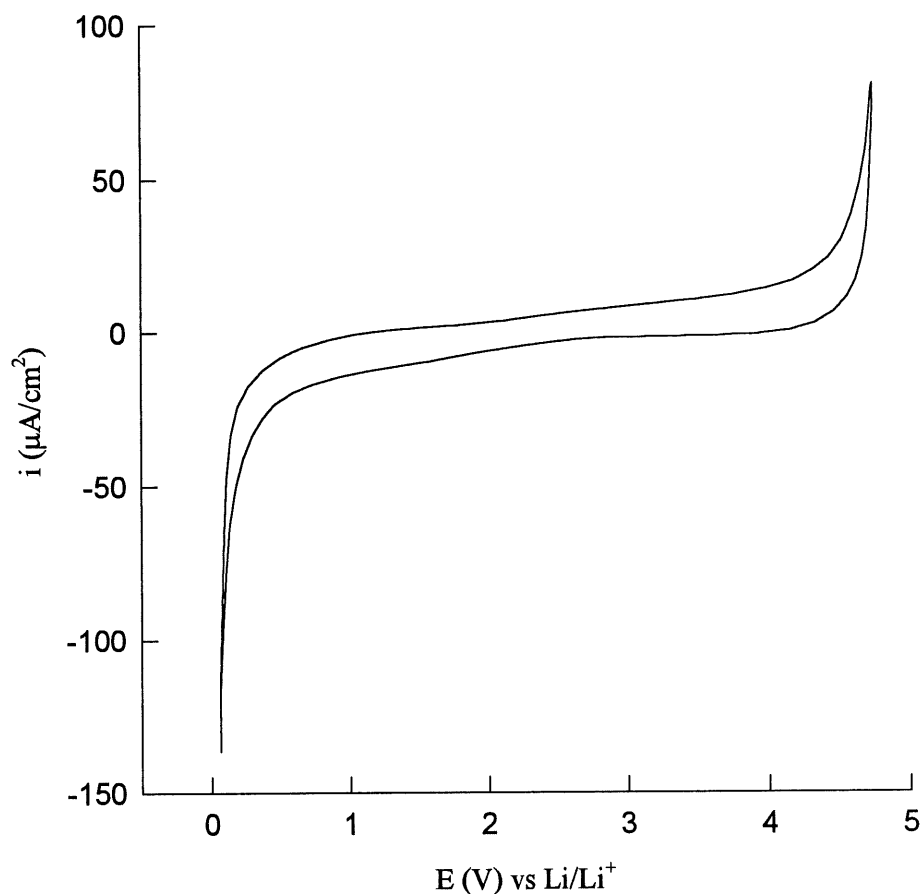


Figure 28. Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans DME sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

La figure 29 présente le voltampérogramme de l'électrolyte PTBA-TESA sur carbone vitreux. Tous les processus électrochimiques observés sont strictement dus à la présence de la TESA. Deux pics en réduction sont présents aux potentiels de 0.5V et 0.85V et un pic en oxydation à 4V. Le pic anodique est observé seulement après la formation de produits en réduction. Ceci

est clairement démontré à la figure 30. Si le potentiel est balayé seulement entre 2.7 et 4.2V, le pic anodique est absent. Les pics de réduction sont présents lorsque le balayage est effectué entre 2.7V et 0V même si des potentiels plus positifs ne sont pas atteints. Donc les pics de réduction observés sont reliés à la réduction de la TESA et le processus d'oxydation observé

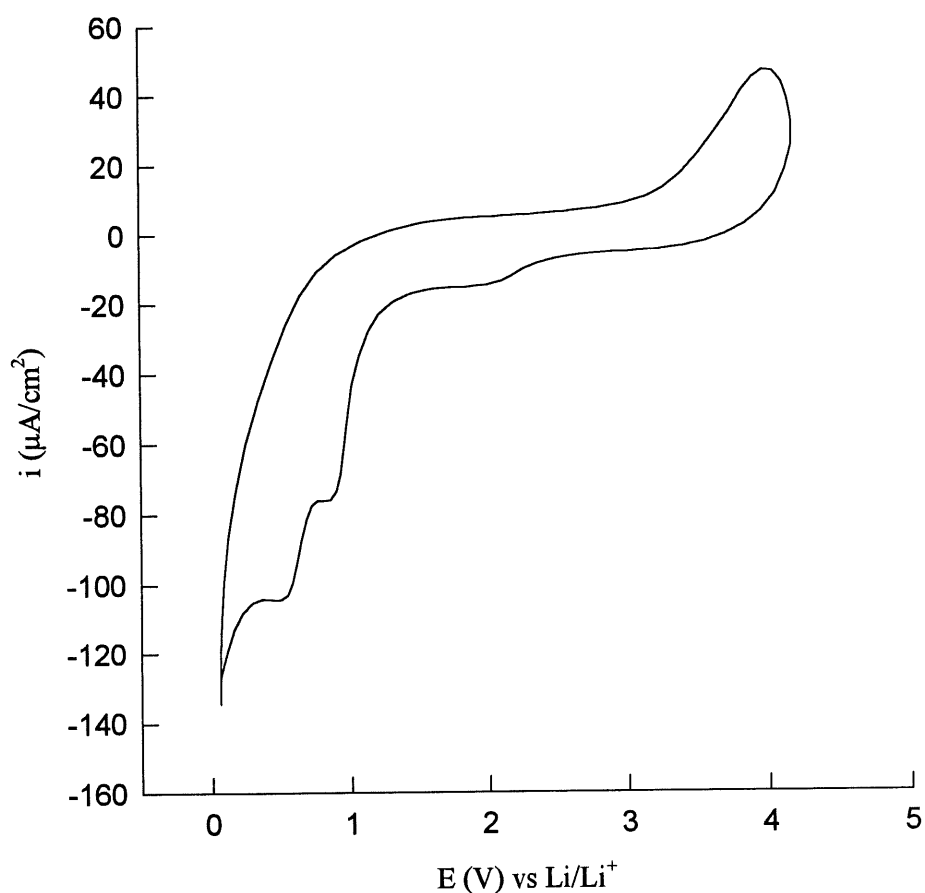


Figure 29. Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

à 4V ne serait pas associé à l'oxydation de la TESA mais plutôt à l'oxydation de produits de réduction de la TESA formés préalablement.

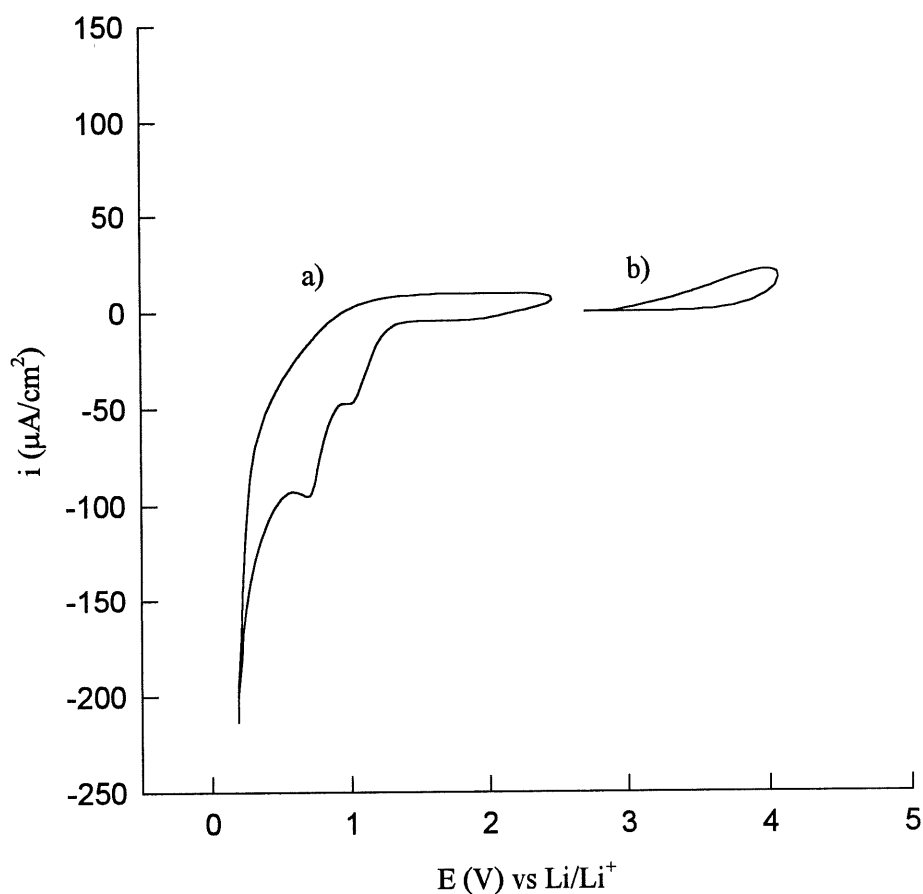


Figure 30. Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux a) en réduction et b) en oxydation ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Comme il a été mentionné précédemment, le comportement électrochimique du sel LiTFSI peut être isolé s'il est utilisé dans le solvant DME (inerte sur l'électrode de carbone vitreux jusqu'à un potentiel de 4.75V). La figure 31 montre le voltampérogramme obtenue sur carbone vitreux pour l'électrolyte PTBA-DME contenant 0.01M LiTFSI. La fenêtre de potentiel est entre 0.1 et 4.75V. Des processus de réduction à 0.9V et 1.3V et d'oxydation à 3.5V et 4.2V sont observés. Le sel LiTFSI a un comportement électrochimique semblable au

solvant TESA. Les processus anodiques sont présents seulement après la formation des produits de réduction de LiTFSI. La limite en oxydation (4.75V) est la même que l'électrolyte sans LiTFSI. Ce n'est pas l'oxydation du sel LiTFSI qui limite la fenêtre de potentiel mais plutôt le DME.

L'effet combiné du sel LiTFSI et du solvant TESA est étudié en ajoutant des quantités connues de LiTFSI dans l'électrolyte PTBA-TESA dont le voltampérogramme est montré à la figure 31. Ce premier voltampérogramme est enregistré avec l'électrolyte PTBA-TESA contenant 0.01M de LiTFSI. Les deux pics de réduction qui avait été observés avec la TESA seule et le LiTFSI seul deviennent un seul large pic autour de 0.7V qui est en fait la somme des processus de réduction des deux espèces (LiTFSI et TESA). Le même phénomène se produit en oxydation avec deux pics autour de 4V. La figure 33 présente le voltampérogramme de la solution PTBA-TESA avec 0.025M LiTFSI. Cette fois, le courant cathodique est augmenté, les pics de réduction sont encore plus confondus et la limite cathodique devient plus positive qu'en absence de LiTFSI soit à 0.4V au lieu de 0V. Une partie du courant cathodique enregistré sur l'électrode de carbone en présence d'un sel de lithium dans la région de potentiel 0 à 1V, est associé à l'intercalation du lithium dans le carbone (38, 39, 40). L'insertion du lithium dans l'électrode de carbone a pour effet de rendre sa surface plus réactive. Le solvant TESA est alors réduit à des potentiels plus positifs d'où le déplacement de la limite cathodique. C'est pour cette raison que la limite cathodique n'est pas la même entre l'électrolyte PTBA-DME avec et sans LiTFSI (figure 31) et que la limite cathodique dans l'électrolyte LiTFSI-TESA n'est pas à 0V vs Li/Li^+ (figure 26).

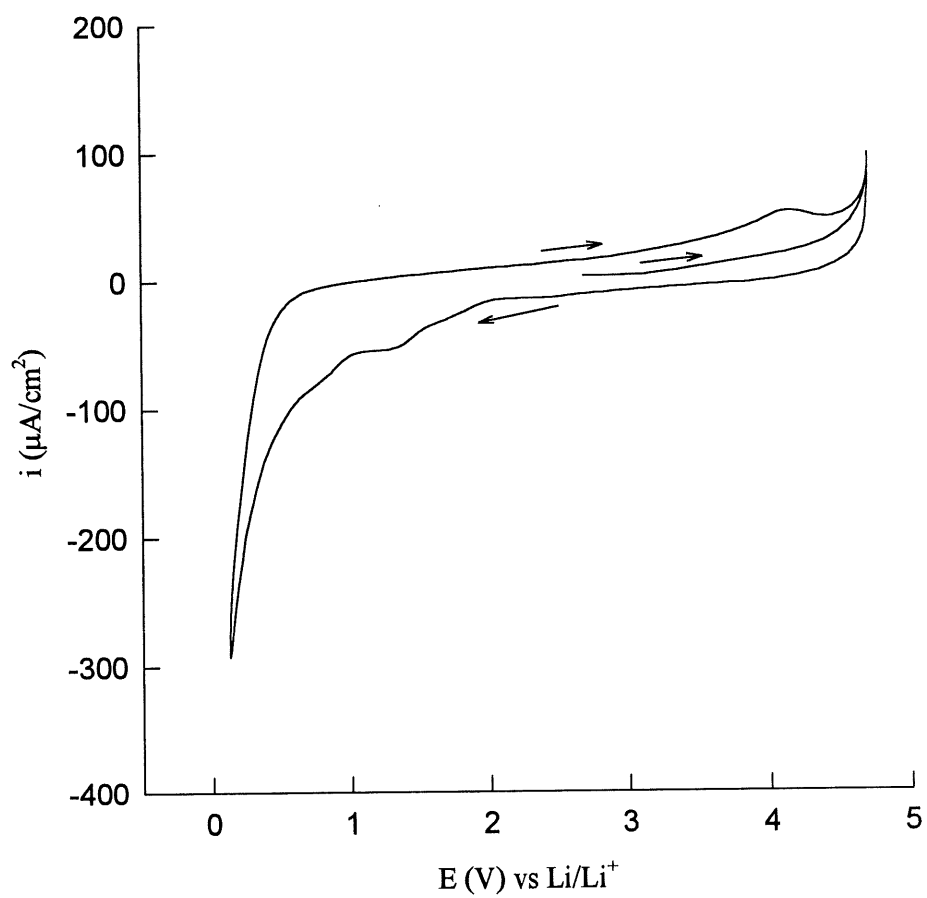


Figure 31. Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans DME avec 0.01M LiTFSI sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

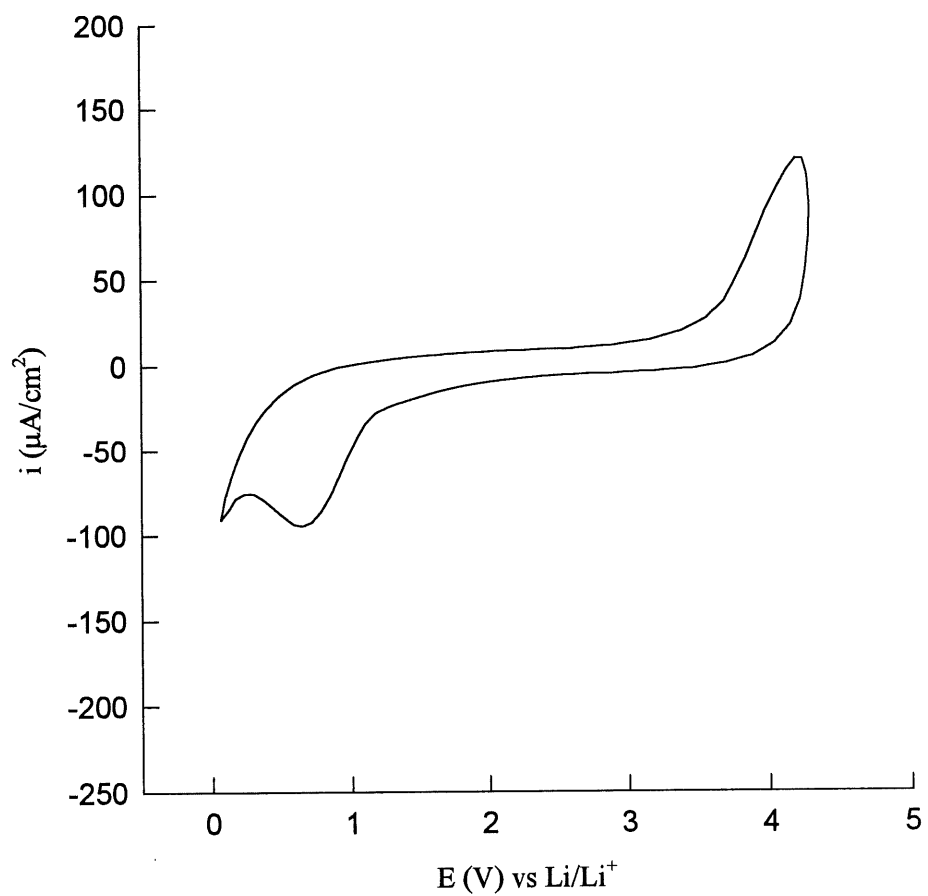


Figure 32. Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans TESA avec 0.01M LiTFSI sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

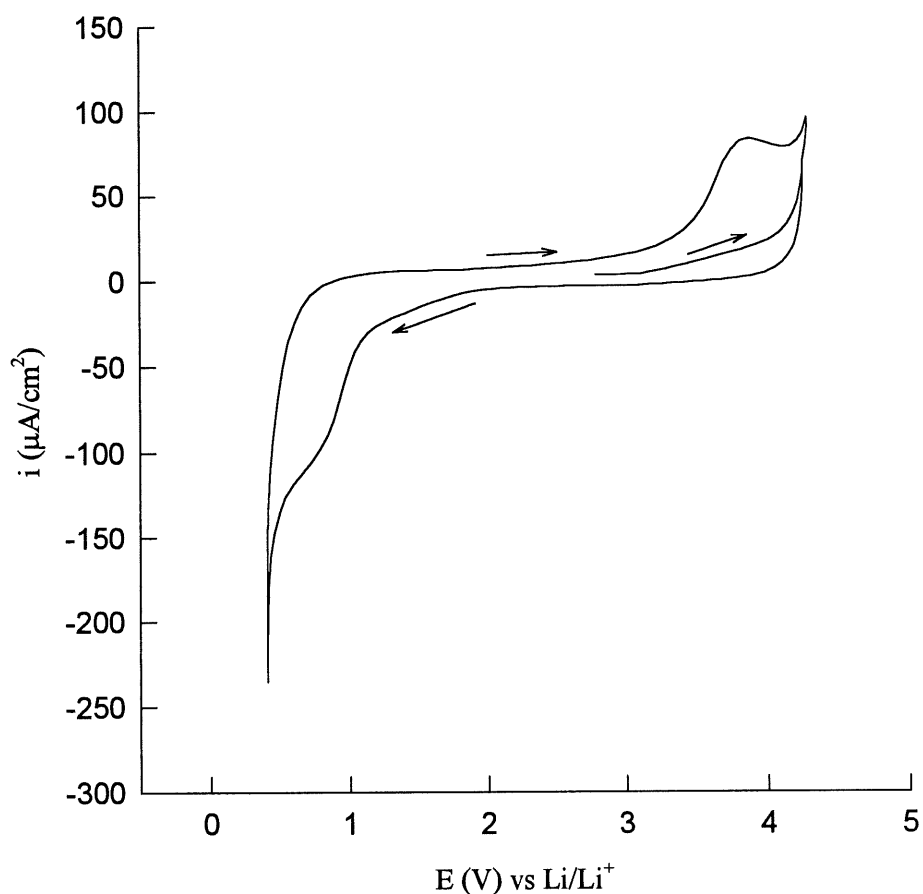


Figure 33. Voltampérogramme de l'électrolyte PTBA 0.1M dans TESA avec 0.025M LiTFSI sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le processus d'intercalation du lithium dans le carbone aux potentiels de 0V à 1V camoufle tous les autres processus de réduction qui peuvent être associés à la réduction de l'anion TFSI⁻. Pour étudier le comportement électrochimique de l'anion TFSI⁻ seul, le sel TFSITBA (voir structure en annexe) a été synthétisé et employé comme électrolyte support dans le DME. Le voltampérogramme obtenu sur carbone vitreux est montré à la figure 34. La fenêtre

de potentiel est de 0V à 4.8V comme pour l'électrolyte PTBA-DME. Des pics de réduction sont présents aux potentiels 0.25V, 0.9V et 1.75V, de même que des pics en oxydation

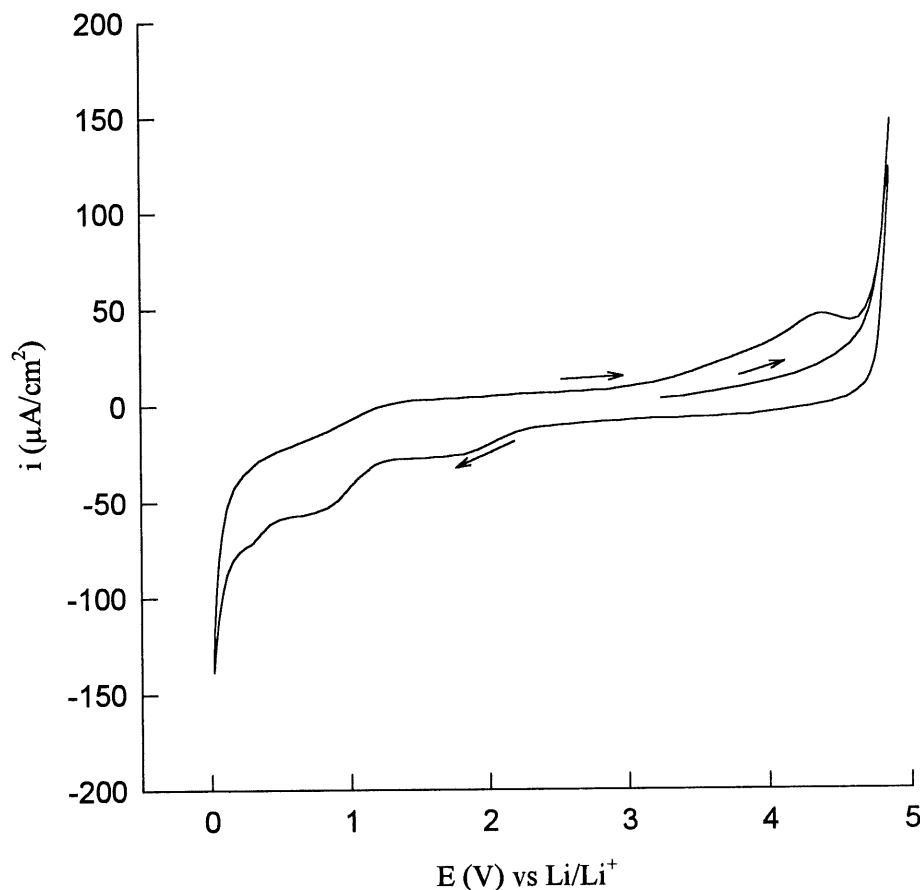


Figure 34. Voltampérogramme de l'électrolyte TFSITBA 0.37M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

à 3.5V et à 4.4V. Ces pics en réduction et en oxydation sont les mêmes qui ont été observés dans l'électrolyte PTBA-DME contenant 0.01M LiTFSI (figure 31). Ces processus sont liés à la réduction de l'anion TFSI⁻. Les processus d'oxydation sont observés seulement après la formation des produits de réduction de l'anion TFSI⁻ comme en témoigne le

voltampérogramme de la figure 35. Le balayage est alors effectué entre 3.5V et 4.8V vs Li/Li⁺ et aucun pic d'oxydation n'est observé.

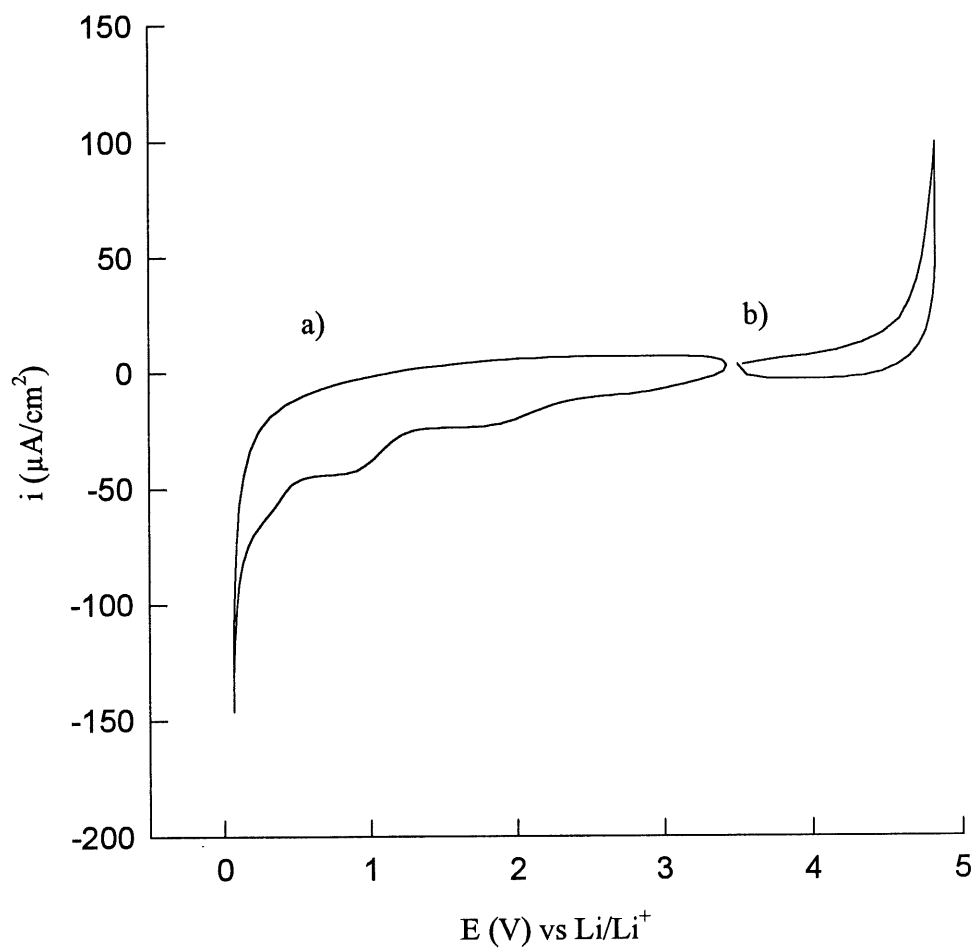


Figure 35. Voltampérogramme de l'électrolyte TFSITBA 0.37M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux a) en réduction et b) en oxydation ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le comportement électrochimique semblable du solvant TESA et du sel LiTFSI, sur une électrode de carbone vitreux, laisse croire que c'est la fonction N-SO₂-R commune aux deux composés (voir structures en annexe) qui serait électroactive. L'étude voltampérométrique nous a permis de connaître les limites de stabilité en oxydation et en réduction de ces composés mais elle ne permet pas de savoir quels produits sont formés en réduction et qui s'oxydent par la suite à des potentiels plus positifs (~4V).

4.2 Identification des processus électrochimiques

Pour identifier les produits de réduction des composés TESA et LiTFSI sur carbone vitreux, des électrolyses aux potentiels de réduction ont été effectuées. Une première électrolyse a été effectuée avec 0.02M de TESA dans l'électrolyte PTBA-DME sur une électrode de carbone vitreux. Le potentiel a été fixé à 0.2V vs Li/Li⁺. Ce potentiel correspond à la limite cathodique de l'électrolyte. La figure 36 montre le chromatogramme obtenu pour un échantillon recueilli après le passage de 415 C où 20% de la TESA devrait être réduite pour une efficacité de courant de 100%. Tous les produits de dégradation observés proviennent de l'électrolyte support PTBA et du solvant DME. Le courant durant cette électrolyse a été utilisé seulement pour la dégradation du DME et du PTBA. Aucun produit de dégradation de la TESA n'a été observé dans ces conditions. Les mêmes résultats ont été obtenus même après le passage de 740 C. Ces réactions de dégradation du DME et du PTBA sont indésirables dans ce contexte. Avec la grande quantité de produits détectés par la chromatographie, la possibilité d'interférence avec les produits de dégradation de la TESA est toujours possible et rend l'analyse des résultats plus complexe. Le non retour à la ligne de base suite au pic D (tributylamine) juste avant l'apparition du pic E (TESA) est un exemple d'interférence dans le chromatogramme.

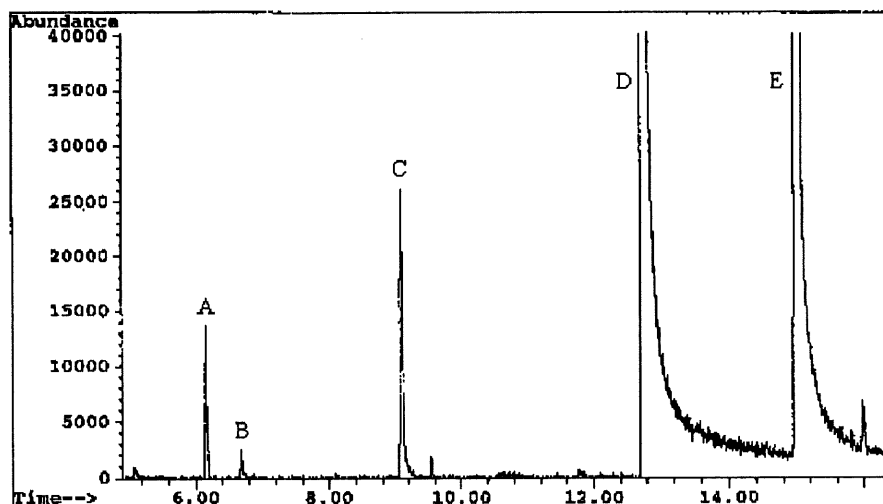


Figure 36. Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon de l'électrolyse de la solution TESA 0.02M dans PTBA-DME sur carbone vitreux après 415 C.

A- octane (C_8H_{18})

B- $CH_3OCH_2CH_2OCH_2OCH_3$

C- $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$

D- tributylamine (Bu_3N)

E- TESA

Une autre électrolyse est effectuée, cette fois, avec l'électrolyte LiTFSI-TESA seulement. Le potentiel est fixé à 0.5V vs Li/Li^+ , soit la limite cathodique. Le chromatogramme (figure 37) d'un échantillon pris après 126 C montre deux signaux. Le large pic autour de 10 min. correspond au solvant TESA et le pic à 8.2 min. est un produit de dégradation de la TESA. Ce produit est issu de la perte du groupement éthyle sur la molécule de TESA. Au lieu d'un éthyle, on retrouve un hydrogène. Cette molécule sera appelée TEHSA (voir structure en annexe). Ce composé est le seul qui a été détecté. L'identification de ce pic est confirmée par le chromatogramme de TEHSA pur qui a été synthétisé, donnant le même temps de rétention et le même spectre de masse. Au fur et à mesure que l'électrolyse progresse, une coloration jaune-rouge apparaît à l'intérieur de la cellule. L'analyse chromatographique d'un échantillon

recueilli à cette étape a démontré la présence du même produit de dégradation TEHSA mais avec une intensité relative du pic plus grande que pour l'échantillon à 126 C. Aucun autre produit n'a été détecté. Malgré toute la charge qui a été utilisée lors de l'électrolyse (133C), en comparant l'intensité des pics de TESA et de TEHSA, le produit TEHSA a été détecté seulement en trace. Au potentiel de l'électrolyse (0.5V vs Li/Li⁺), l'intercalation du lithium dans le carbone se produit, consommant une partie de la charge qui a circulé lors de l'électrolyse. Un dépôt de lithium métallique sur la surface de l'électrode a aussi été observé. Il y a deux possibilités pour expliquer la faible quantité de produits détectés. Soit que la grande partie de la charge a été employée pour l'intercalation et la déposition du lithium sur l'électrode de carbone ou qu'une grande majorité des produits de dégradation demeurent sous la forme d'organométalliques en solution et ne peuvent donc pas être détectés par la chromatographie. Le solvant TESA est miscible avec la plupart des solvants organiques et partiellement miscible avec l'eau. Il est donc difficile de séparer les produits de réduction de la

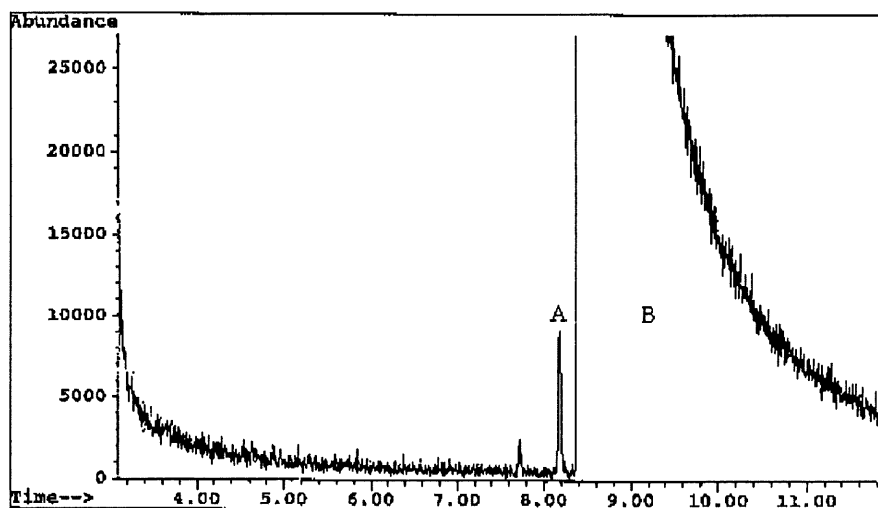


Figure 37. Chromatogramme en phase gazeuse d'un échantillon de l'électrolyse de la solution LiTFSI-TESA sur carbone vitreux après 126 C.

A- TEHSA

B- TESA

TESA des autres composés en solution. Pour cette raison aucun traitement n'a été fait pour isoler les produits de réduction avant l'analyse chromatographique.

L. Horner et R. Singer (41) ont proposé un mécanisme pour la réduction d'amines protégées par des tosylates. Cette réduction s'effectue entre -2.36V et -2.5V vs ECS (Électrode au Calomel Saturé), correspondant à 0.75V et 0.88V vs Li/Li⁺. En se basant sur ceci, un mécanisme pour la réduction de la TESA pour arriver au produit TEHSA est proposé à la figure 38. Dans ce mécanisme, la coupure des liaisons S-N produit l'anion diéthylamidure lequel arrache un proton en β sur un éthyle d'une autre molécule de TESA pour produire l'anion triéthylsulfamidure, du diéthylamine et de l'éthène (C₂H₂). L'anion triéthylsulfamidure peut se protoner en arrachant un proton sur une autre molécule de TESA. Cependant, le diéthylamine n'a pas été détecté dans les échantillons d'électrolyse. Pour vérifier si la réduction s'effectue réellement par ce mécanisme, l'anion diéthylamidure a été mis en contact avec la TESA. Aucune réaction ne s'est produite, et ce, à 0°C, à température ambiante et à reflux pendant 6 heures. Le mécanisme de la réduction ne procède donc pas par la coupure S-N pour former le diéthylamidure.

Le mécanisme radicalaire semble plus probable dans ce milieu aprotique. Ce mécanisme est représenté à la figure 39. Il y a d'abord injection d'un électron occasionnant la formation d'un radical anion suivie de la coupure de la liaison C-N pour le départ du radical éthyle. L'anion triéthylsulfamidure résultant se protone avec le proton d'une molécule d'eau. La présence d'une faible quantité d'eau dans la solution a été démontrée à la section précédente (4.1), et est responsable pour la faible quantité de TEHSA ainsi formée. N'étant pas disponible en masse à la surface de l'électrode, une certaine quantité d'eau demeure présente en solution ce qui permet la protonation du triéthylsulfamidure. La présence de radicaux libres en solution peut expliquer la coloration observée lors de la progression de l'électrolyse.

Dans la section précédente, l'étude voltampérométrique de l'électrolyte LiTFSI-TESA a démontré que le processus d'oxydation entre 3.75V et 4.2V est l'oxydation de produits de

réduction préalablement formés. Lorsque le balayage de potentiel en voltampérométrie cyclique est effectué entre 3V et 4.4V, il n'y a aucun processus d'oxydation avant la limite anodique (4.4V). La figure 40 montre le voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI-TESA entre les potentiels 3V et 4.4V sur carbone vitreux avec l'ajout de TEHSA dans la solution. L'apparition d'un pic à 4.2V prouve que le processus d'oxydation observé est en fait l'oxydation du TEHSA qui a été préalablement formé en réduction.

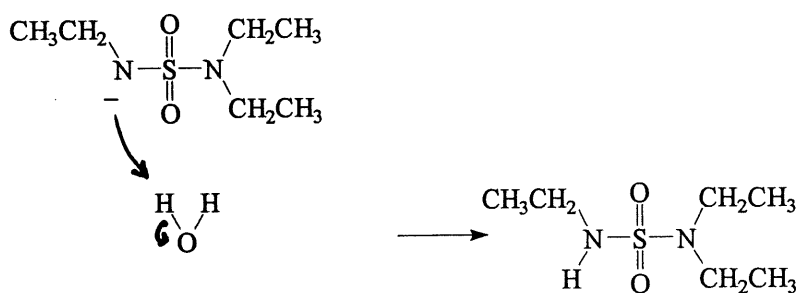
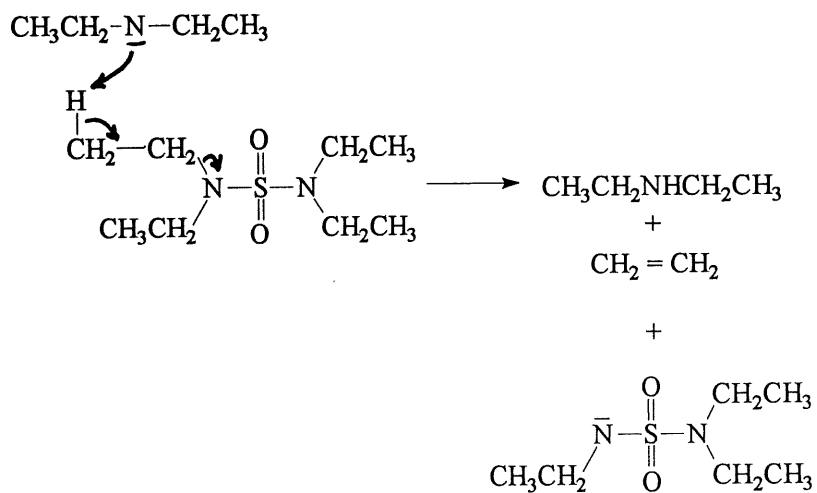
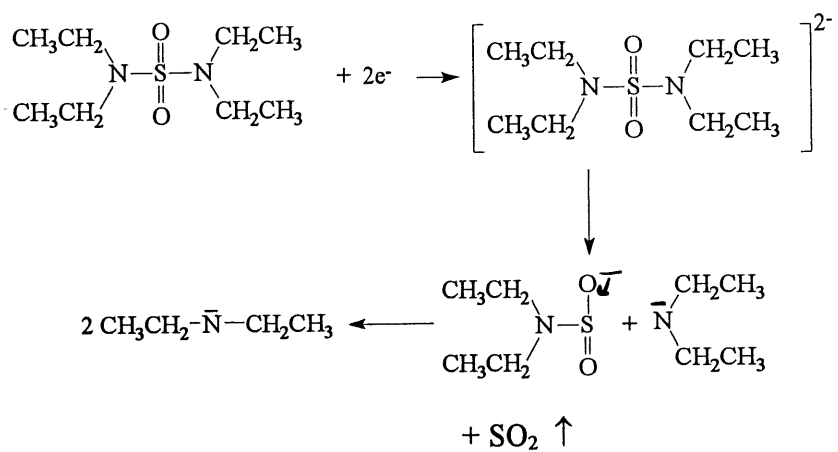


Figure 38. Mécanisme de réduction de la TESA proposé à partir du mécanisme de la réduction d'amine protégé par un tosylate (41).

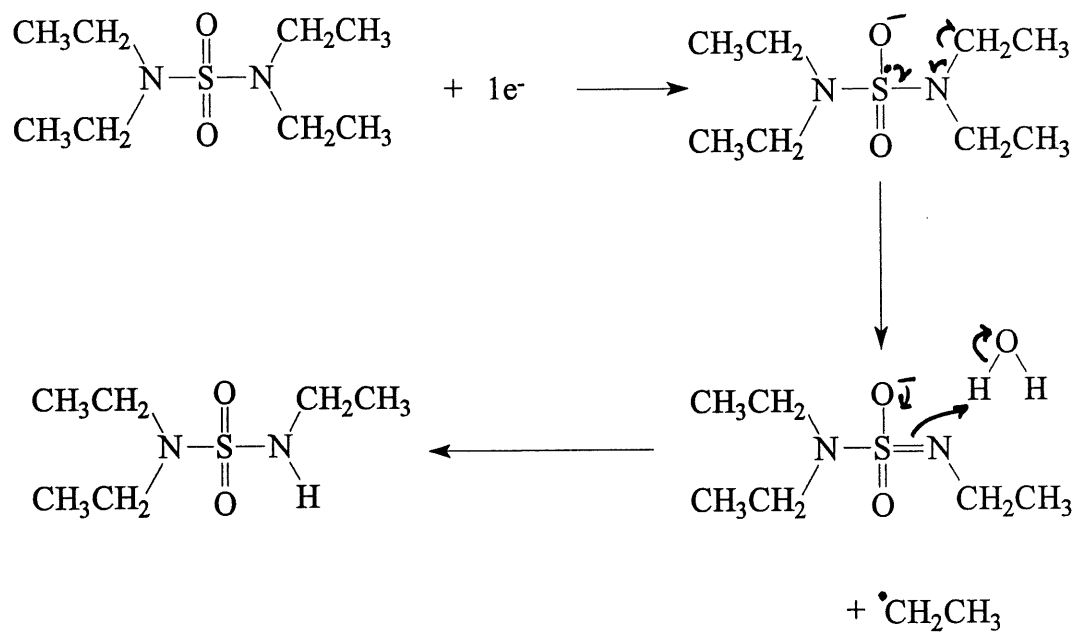


Figure 39. Mécanisme radicalaire de la réduction de la TESA.

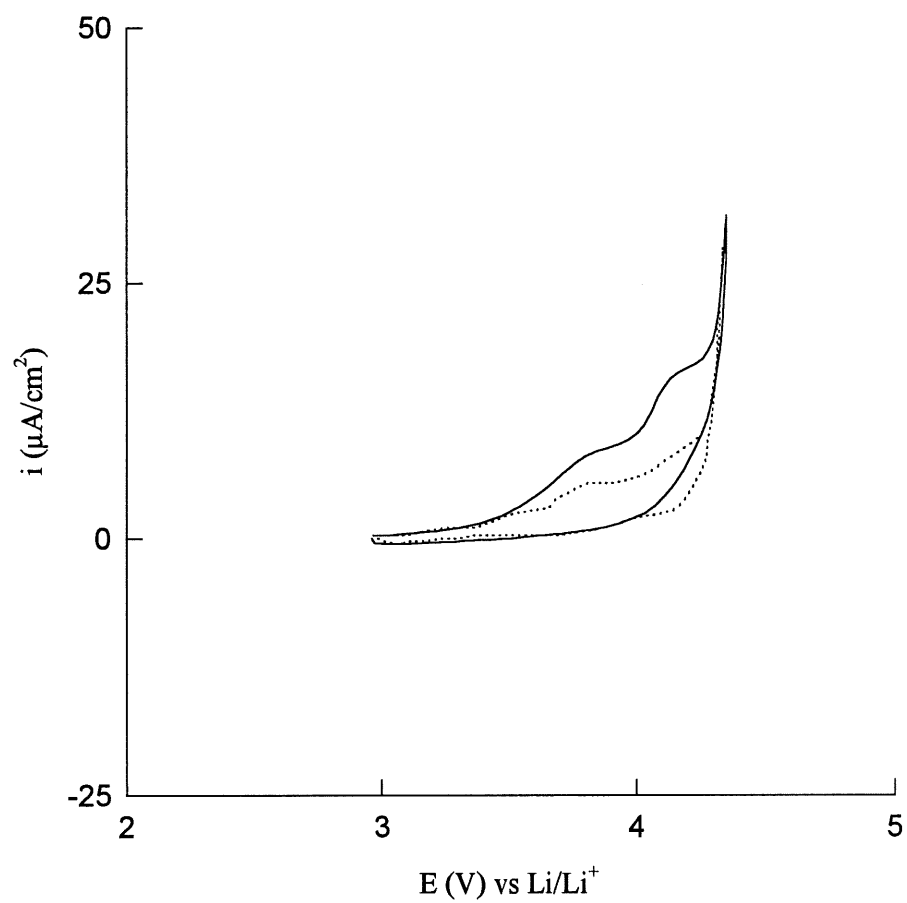


Figure 40. Voltampérogramme de l'électrolyte LiTFSI 0.37M dans TESA sur une électrode de carbone vitreux sans TEHSA (·····) et avec TEHSA (—) ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

CHAPITRE 5

MESURES D'IMPÉDANCE ET DE CYCLABILITÉ DE BATTERIE

5.1 Mesure d'impédance de l'interface Li/électrolyte

Le lithium est thermodynamiquement instable face à tous les solvants aprotiques comme les carbonates d'alkyle, les éthers et les composés contenant des soufres et des azotes, à certains anions ClO_4^- , AsF_6^- et aux contaminants H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 et il réduit ces espèces en solution. La présence simultanée de H_2O avec O_2 , N_2 et CO_2 forme des produits comme Li_2O , Li_2CO_3 et Li_3N qui sont indésirés. Les produits de réduction formés croissent sur la surface du lithium sous forme de films. Ceux-ci passivent la surface de l'électrode et la corrosion du lithium est arrêtée. L'étape déterminante de la déposition ou dissolution électrochimique du lithium durant les processus de charge et de décharge de la batterie devient le déplacement de l'ion Li^+ à travers ces films (26). L'interphase (où interphase signifie l'ensemble des films entre le lithium et le sein de la solution) Li/électrolyte est constituée d'interfaces Li/film et film/électrolyte ayant différents types d'éléments de capacité et de résistance. Nous avons décrit au chapitre 1 la pertinence de la spectroscopie d'impédance comme outil idéal pour l'étude de ces interfaces Li/électrolyte.

Plusieurs groupes de recherche ont employé la spectroscopie d'impédance pour l'étude de l'électrode de lithium dans les solvants aprotiques (27, 28, 42, 43, 44, 45). Le premier système étudié par impédance dans notre cellule (figure 15, chapitre 2) a été l'interface Li/LiAsF₆-PC. Ce système a été analysé et caractérisé par Aurbach *et al.* (26) avec une surface de lithium préparée *in situ* et nous a servi de modèle de référence afin de valider notre méthode expérimentale. La courbe d'impédance en plan complexe est montrée à la figure 41. L'allure est la même que les courbes de Aurbach *et al.*. La courbe de Nyquist est caractérisée par un large demi-cercle aplati aux fréquences élevées (>100 Hz) suivi par une droite irrégulière aux

basses fréquences (<5 Hz). Aurbach *et al.* ont approximé leurs courbes d'impédance à l'aide d'un modèle de Voigt possédant 5 circuits RC en série avec un élément de Warburg généralisé dans un des circuits. Ils ont ainsi attribué chacun des circuits RC à un film à la surface du lithium.

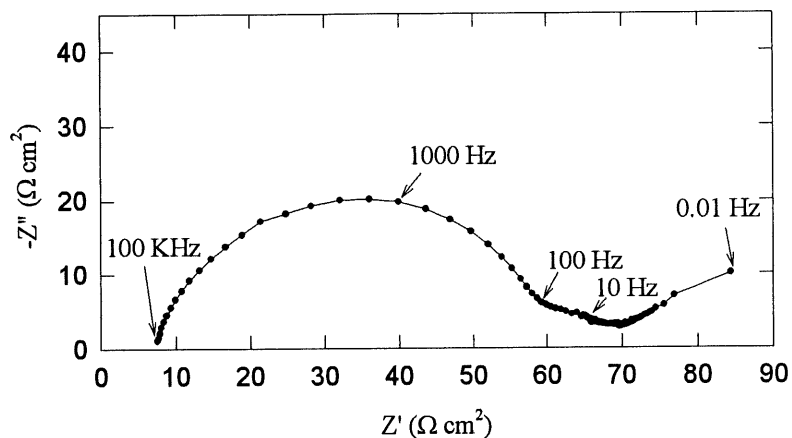


Figure 41. Représentation en plan complexe de l'impédance obtenue pour une électrode de lithium dans une solution de LiAsF_6 0.25M dans le PC après 40 heures.

Tel que montré dans le chapitre 1 (Théorie), il est généralement accepté que le modèle avec des éléments de phase constante (EPC) représente mieux physiquement les électrodes solides qui possèdent une certaine irrégularité de surface (18). Pour nos résultats, un modèle avec des EPC en série a été employé pour approximer les courbes entre les fréquences de 100 KHz et 5 Hz. La partie diffusionnelle qui suit à plus basses fréquences n'a pas été prise en considération pour les calculs, le but de ces mesures étant plutôt de caractériser l'évolution de la résistance et de la capacité des films à la surface du lithium dans divers électrolytes avec le temps sans s'attarder aux mécanismes de diffusion de l'ion Li^+ à travers ces films. Trois EPC en série sont nécessaires pour approximer nos résultats. Contrairement à ce que stipule les travaux d'Aurbach *et al.* (5 films), nous avons attribué les EPC à la présence de 3 films sur la surface

du lithium dans l'électrolyte LiAsF_6 0.25M-PC. Cette hypothèse est valable et représentative d'après le test statistique F. La figure 42 illustre les résultats obtenus par Aurbach *et al.* en comparaison avec nos résultats pour les résistances interfaciales (diamètre du demi-cercle) en fonction du temps. Bien que les résultats soient assez différents au début (4 premiers jours), les valeurs vont dans le même sens et se rapprochent après 5 jours.

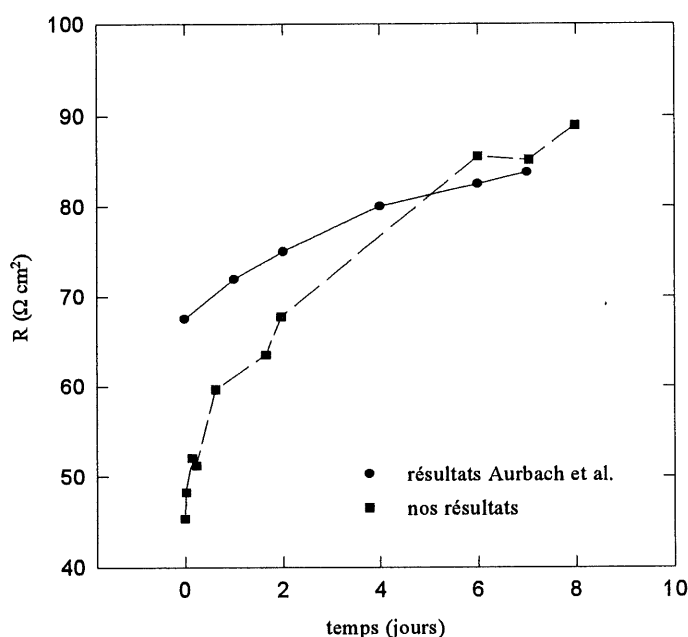


Figure 42. Comparaison des résistances de l'interface lithium/électrolyte en fonction du temps pour une solution de LiAsF_6 0.25M dans le carbonate de propylène (PC) obtenues avec la cellule "Swagelok" et issus des travaux d'Aurbach *et al.* (26).

Puisque Aurbach *et al.* préparent la surface du lithium de façon *in situ*, on peut s'attendre à observer quelques différences avec notre approche expérimentale dans laquelle le lithium est d'abord exposé à l'atmosphère de la boîte à gants avant le montage dans la cellule. Le simple fait que le lithium puisse être exposé à l'atmosphère de la boîte à gants est probablement suffisant pour modifier sa surface suite à la formation de contaminants tels que Li_2O , Li_3N ou Li_2CO_3 même si ces contaminants sont à de très faibles concentrations en boîte à gants.

L'interphase formée est moins compacte et plus poreuse que pour une surface préparée *in situ* ce qui donne des valeurs de résistance plus faibles et de capacités plus grandes (26). Du fait que la surface du lithium soit différente de celle préparée *in situ* par Aurbach *et al.*, les valeurs de résistance interfaciale peuvent différer. La différence des valeurs de résistance devient moins importante après 5 jours, ceci démontre que la qualité de la surface du lithium et la méthode que nous utilisons sont comparables.

Dans la figure 43, les valeurs de résistance et de capacité sont représentées séparément pour chacun des films en fonction du temps ainsi que la résistance totale de l'interface. La résistance R_1 est relativement stable (entre 15 et 25 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) de même que le paramètre T_1 relié à la capacité (entre 60 et 70 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$) pour les 8 jours de mesure. Le paramètre T_2 est aussi stable mais la résistance R_2 change beaucoup avec le temps. C'est cette résistance qui régit en quelque sorte l'évolution de la résistance totale de l'interface Li/solution. R_3 est stable mais T_3 est très grand par rapport à T_1 et T_2 et diminue beaucoup dans les deux premiers jours passant d'environ 18000 à 13000 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$ pour se stabiliser par la suite vers 11000 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$. Il est difficile d'attribuer la position d'un film par rapport à un autre sur la surface du lithium mais il est possible de supposer que le film qui possède une résistance et une capacité stable avec le temps soit situé directement sur la surface du lithium. Le lithium que nous avons utilisé était probablement déjà couvert d'une couche de Li_2O et Li_2CO_3 possédant une certaine résistance et capacité qui ne change pas avec le contact de la solution. Donc la résistance R_1 serait associée au premier film directement sur la surface du lithium.

Lorsque l'électrode de lithium est mise en contact avec la solution, la partie de lithium métallique accessible à travers le film de Li_2O et Li_2CO_3 réagit immédiatement pour former un film de produits de réduction provenant des composantes de la solution. On peut imaginer alors que le lithium devient couvert d'une couche compacte et de faible capacité. Ce film compact peut subir des changements de propriétés avec le temps étant plus près de la solution

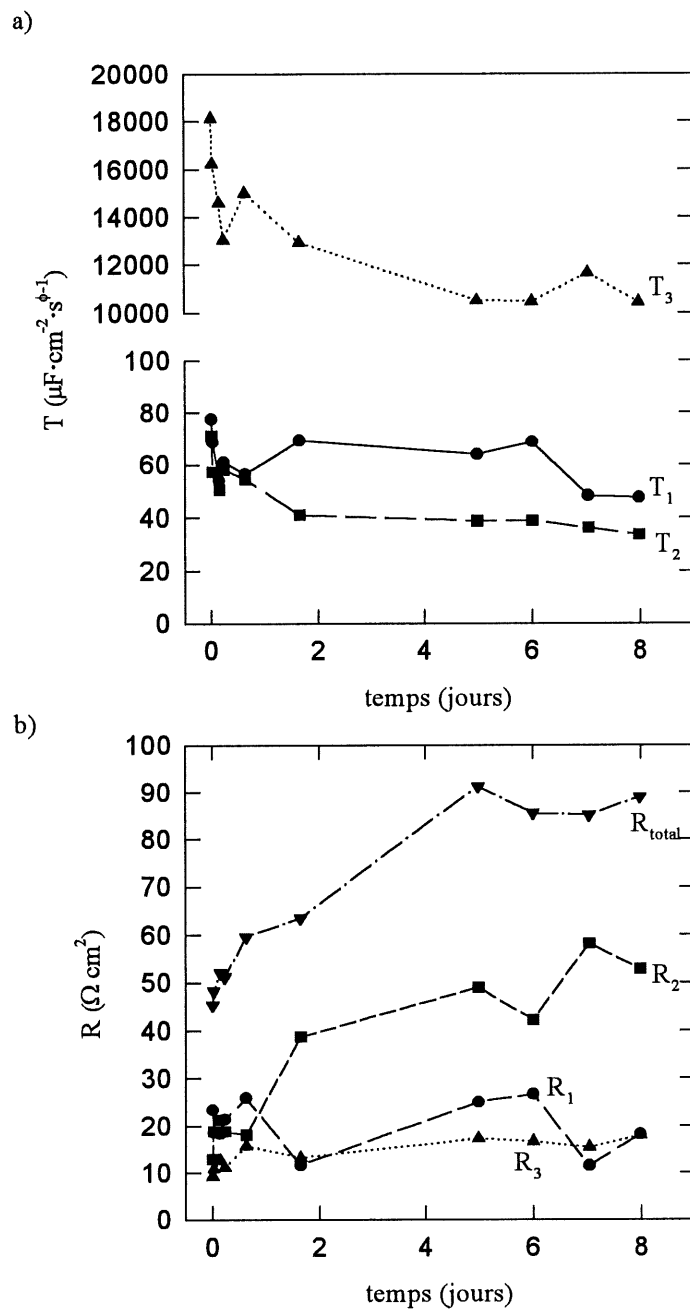


Figure 43. Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiAsF₆ 0.25M-PC en fonction du temps.

que l'autre film de Li_2O et de Li_2CO_3 qui se trouve directement sur le lithium. L'interphase Li/solution continue de croître sur ce premier film par l'injection d'électrons du métal vers la solution, à travers les défauts dans la structure du premier film.

Par ce mécanisme, la surface ne peut pas croître de façon homogène mais plutôt de façon plus localisée créant ainsi un film plus poreux avec une plus grande capacité. Le dernier film sur l'interface Li/LiAsF₆-PC a une valeur de T élevée ($\sim 11000 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). La valeur de T_3 diminue durant les premiers jours probablement à cause d'une réaction lente de l'interface avec la solution qui a pour effet de diminuer la porosité de ce film pour parvenir à un état plus stable après cinq jours. Donc la résistance R_2 qui augmente avec le temps pourrait être reliée au deuxième film sur le lithium.

L'étude par impédance de l'interface Li/LiTFSI-TESA a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le système avec le PC. La concentration de LiTFSI dans la TESA est de 0.37M et correspond au maximum de conductivité spécifique. La figure 44 montre deux mesures de l'impédance de l'interface où l'échelle de fréquence est de 100 KHz à 0.01 Hz dans un cas et de 100 KHz à 5 Hz dans l'autre. Lorsque l'interface est polarisée à plus basses fréquences ($< 5\text{Hz}$), il semble que le système n'atteint pas l'état stationnaire puisqu'il y a une discontinuité dans la courbe d'impédance représentée en plan complexe dans cette région. Ce phénomène est encore plus évident si les résistances interfaciales en fonction du temps dans les deux cas sont portées en graphique (figure 45). Dans les deux cas la tendance va dans le même sens c'est-à-dire que la résistance augmente avec le temps de façon assez considérable surtout durant les premières 24 heures où la résistance augmente presque d'un facteur 2. Lorsque la mesure d'impédance est effectuée pour les fréquences de 100 KHz à 0.01 Hz, la résistance totale de l'interface varie beaucoup (50 à $100 \Omega\cdot\text{cm}^2$) entre chaque mesure après 24 heures. C'est-à-dire que la reproductibilité des mesures d'impédance n'est pas très bonne, ce qui n'est pas le cas si les mesures sont prises dans une gamme de fréquence de 100 KHz à 5 Hz. Lorsque l'impédance est mesurée jusqu'à 0.01 Hz, le lithium est polarisé pendant un temps assez long pour que sa surface soit considérablement modifiée. Dans ce cas le film

présent sur le lithium est détruit en partie laissant des sites sur la surface où l'électrolyte réagit à nouveau et modifie la structure de l'interface. Ceci montre la grande réactivité de l'électrolyte LiTFSI-TESA face au lithium métallique. La résistance de l'interface lithium/LiTFSI-TESA se stabilise à une valeur de $475 \Omega \cdot \text{cm}^2$ après une période de 8 jours.

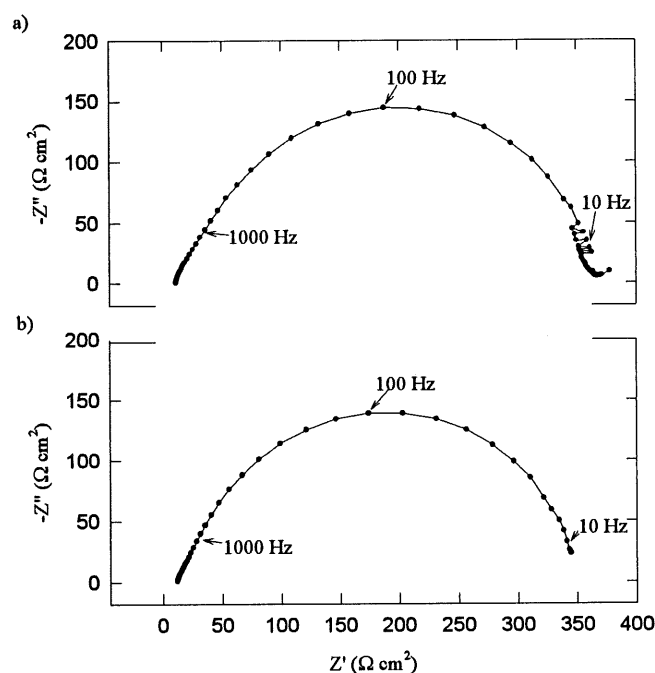


Figure 44. Représentation en plan complexe de l'impédance de l'interface Li/LiTFSI-TESA pour deux gammes de fréquences différentes, a) 100 KHz à 0.01 Hz et b) 100 KHz à 5 Hz.

L'impédance de l'interface Li/LiTFSI-TESA est donc mesurée sur une gamme de fréquence de 100 KHz à 5 Hz. Quelques courbes d'impédance sont présentées dans la figure 46 montrant l'évolution de la résistance totale de l'interface avec le temps. Elles ont aussi la forme d'un large demi-cercle aplati comme à la figure 41, ce qui est caractéristique d'un système constitué de plusieurs constantes de temps (26).

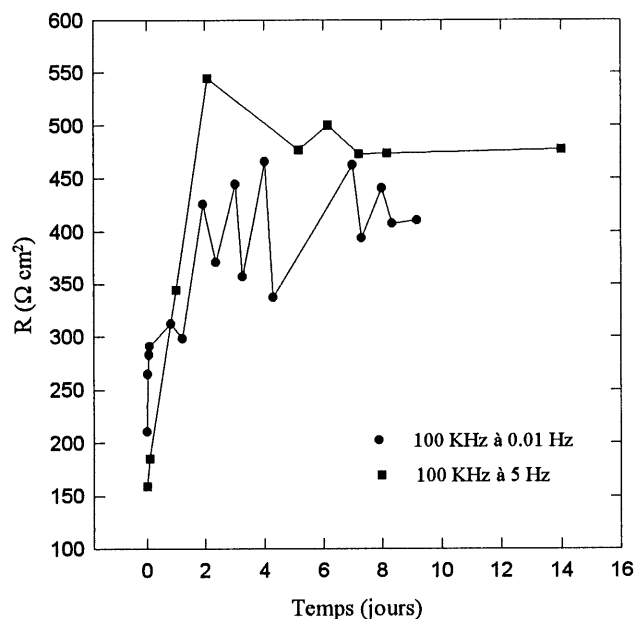


Figure 45. Résistances de l'interface Li/LiTFSI-TESA en fonction du temps mesurées par impédance ca pour deux gammes de fréquences différentes.

Ces différentes constantes de temps correspondent à la formation de plusieurs films sur la surface du lithium dans l'électrolyte LiTFSI-TESA. Les résistances et capacités de ces films sont obtenues par l'approximation des courbes d'impédance à l'aide d'un modèle avec 2 EPC en série (des courbes de Bode sont montrées en annexe 3). Ces valeurs de résistance et de capacité sont portées en graphique à la figure 47, où R_1 et R_2 sont les résistances de transfert de charge des deux films de la surface du lithium et T_1 et T_2 sont les paramètres associés à la capacité de ces deux films. D'après la figure 47, les deux films à la surface de l'électrode de lithium ont des propriétés différentes. L'un d'eux (indice 1) a une grande résistivité et une faible capacité tandis que l'autre (indice 2) a une faible résistivité mais avec une grande capacité. À la lumière de ces résultats nous pouvons proposer qu'il y a formation d'un film compact (indice 1) et d'un film poreux (indice 2) à l'interface Li/LiTFSI-TESA.

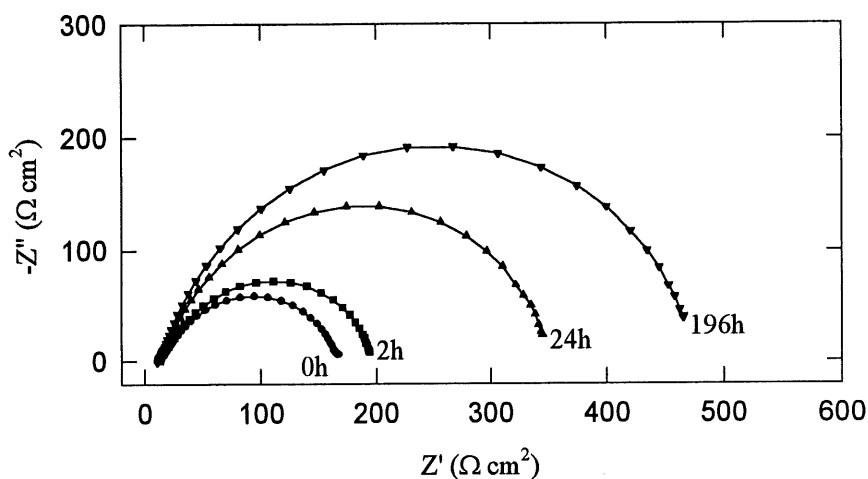


Figure 46. Courbes d'impédances en plan complexe de l'interface Li/LiTFSI-TESA en fonction du temps.

Les valeurs de résistance interfaciale Li/solution sont environ cinq fois plus grandes dans l'électrolyte LiTFSI-TESA que dans l'électrolyte LiAsF₆-PC. Pour discerner si la contribution du sel de lithium LiTFSI à la résistance de l'interface est importante, l'impédance de l'électrode de lithium est mesurée en fonction du temps dans une solution de LiTFSI 0.37M-PC. Quelques courbes d'impédance sont représentées en plan complexe à la figure 48.

Les mesures ont été effectuées pour des fréquences de 100 KHz à 5 Hz. Les courbes ont la forme d'un large demi-cercle aplati avec un plus petit demi-cercle aux basses fréquences (<100 Hz). Ce dernier est plus évident durant les premiers jours de mesure et se confond par la suite dans le spectre d'impédance avec le plus grand demi-cercle. Les courbes sont approximées par un modèle à 3 EPC comme dans le cas du système LiAsF₆/PC. La figure 49 montre l'évolution des valeurs de résistance et de capacité des films sur la surface de l'électrode de lithium en fonction du temps. Les propriétés de l'interface Li/LiTFSI-PC sont

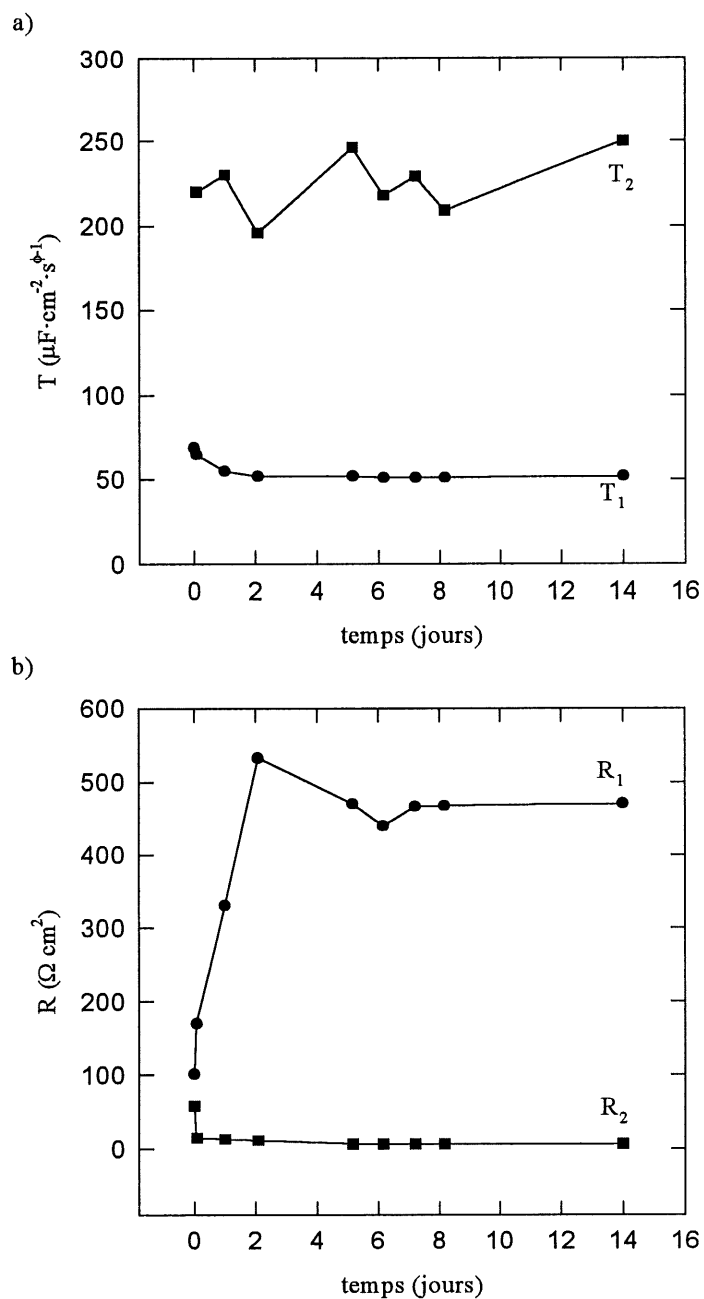


Figure 47. Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiTFSI 0.37M-TESA en fonction du temps.

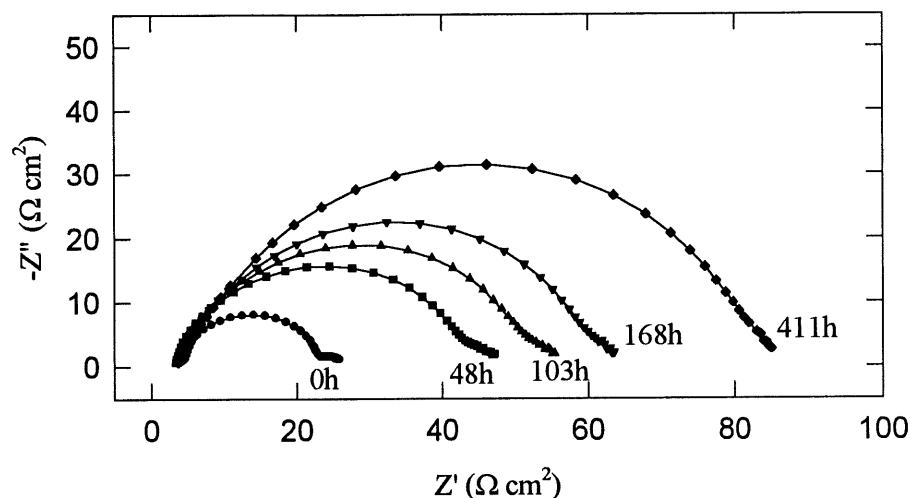


Figure 48. Courbes d'impédance en plan complexe de l'interface Li/LiTFSI-PC en fonction du temps.

sensiblement les mêmes que l'interface Li/LiAsF₆-PC. Il y a deux films dont les résistances (R_1 et R_3) n'évoluent pas beaucoup avec le temps (5 à 10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). La résistance du troisième film (R_2) augmente beaucoup avec le temps débutant à 16 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour se stabiliser par la suite à 72 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après une quinzaine de jours. Le processus de stabilisation de la résistance de l'interface est plus lent en présence de LiTFSI que pour le système LiAsF₆-PC où la résistance de l'interface était stable après 8 jours. Le paramètre T_1 relié à la capacité est relativement constant (90 à 120 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\frac{1}{2}}$) ce qui porte à supposer qu'il est associé au premier film directement sur la surface du lithium étant donné que sa résistance ne change pratiquement pas avec le temps. Ce film pourrait être le film de Li₂O et de Li₂CO₃ présent sur le lithium dès le départ. Le paramètre T_2 est aussi faible et constant mais la résistance R_2 associée à ce film augmente avec le temps indiquant qu'il n'est pas situé immédiatement sur la surface du lithium. Le paramètre T_3 , qui a la valeur de capacité la plus grande passant d'environ 37000

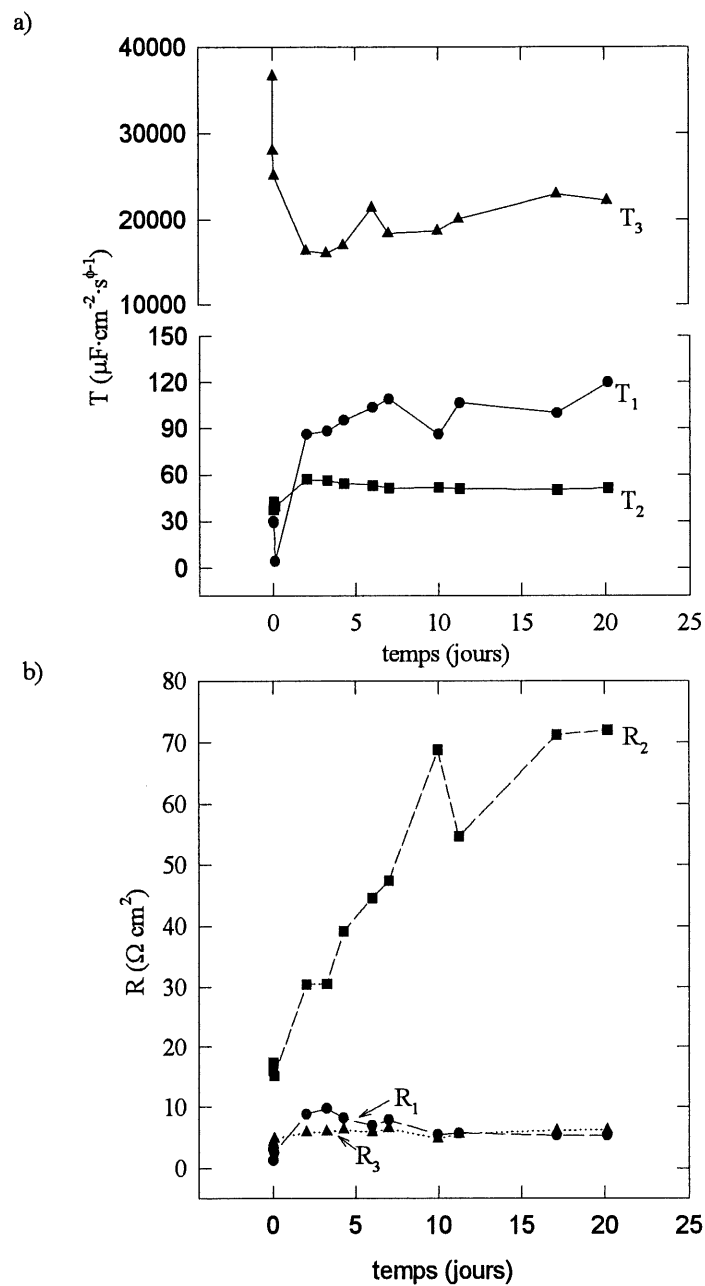


Figure 49. Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiTFSI 0.37M-PC en fonction du temps.

à $17000 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\phi-1}$ en deux jours pour se stabiliser ensuite autour de $20000 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\phi-1}$, peut comme dans le cas du système $\text{LiAsF}_6\text{-PC}$ être associé au film poreux le plus près de la solution pour les mêmes raisons mentionnées précédemment. Ce film poreux deviendrait plus compact avec le temps d'où la diminution du paramètre T. Le film dont la résistance évolue (R_2) beaucoup avec le temps serait donc le film central.

La réactivité du PC est bien connue (26) en présence de LiAsF_6 . En comparant les deux systèmes $\text{LiAsF}_6\text{-PC}$ et LiTFSI-PC , on distingue le même effet sur l'interphase Li/électrolyte. La réactivité des sels avec le PC est semblable puisque les valeurs de résistance et de capacité sont sensiblement les mêmes dans les deux cas (figures 43 et 49). Afin de vérifier la spécificité du solvant à la résistance interfaciale, le système LiTFSI/DME a été étudié par impédance. Pour ce système, quelques courbes en plan complexe sont représentées à la figure 50. L'allure générale des premières courbes (2 premiers jours) est la même que le système LiTFSI/PC soit un grand demi-cercle aplati suivi d'un petit demi-cercle aux plus basses fréquences ($<100 \text{ Hz}$).

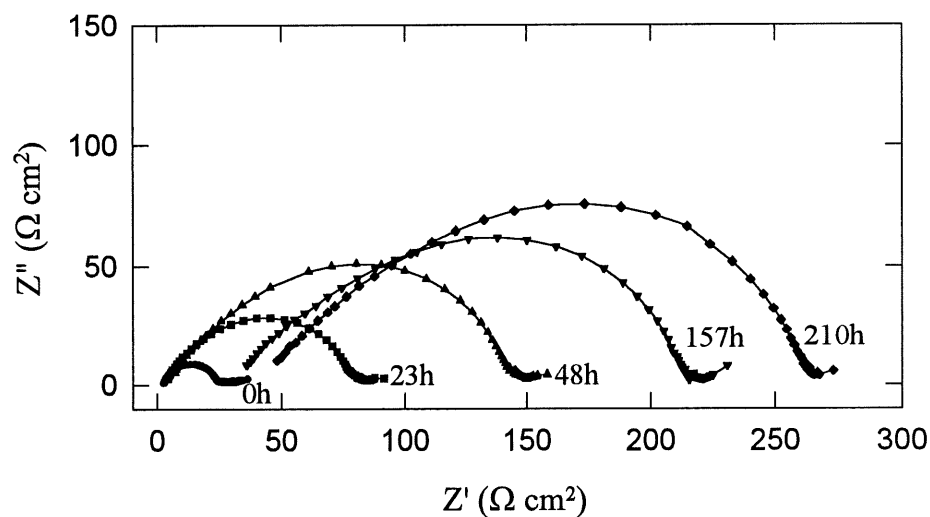


Figure 50. Courbes d'impédance en plan complexe de l'interface Li/LiTFSI-DME en fonction du temps.

Par contre on observe une très grande variation de la résistance de la solution et la résistance totale de l'interface n'atteint pas une valeur stable. Ce comportement n'a pas été observé dans les autres électrolytes. Ces courbes d'impédance sont approximées par un modèle possédant 2 EPC en série. Les résultats sont présentés à la figure 51 où les résistances et capacités de chacun des films sont portées en graphique en fonction du temps. Les résistances des deux films évoluent pratiquement de la même façon, c'est-à-dire qu'elles augmentent graduellement au début passant d'environ 2 à 20 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ jusqu'à environ 150 à 300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ dans les 12 premiers jours pour atteindre brusquement par la suite une valeur d'environ 1500 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ sans arriver à aucune stabilisation. Pour les paramètres T associés à la capacité des films, l'un diminue lentement passant de 60 à 4 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$ tandis que l'autre chute brusquement de 24000 à 130 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$ en 24 heures pour continuer à diminuer graduellement avec le temps. Ce comportement particulier de l'interface Li/LiTFSI-DME comparativement aux autres démontre bien l'instabilité du DME (voir structure en annexe) en présence de lithium métallique. En effet comme il a été mentionné précédemment dans l'introduction, le DME subit une multitude de réactions de dégradation en présence du lithium comme le clivage de la liaison C-O et la trans-élimination 1,2 de l'hydrogène β . Il est aussi connu que le DME ne présente pas une bonne efficacité de cyclabilité en conditions batterie, probablement en partie pour les raisons ci-mentionnées (5). Le film dont le paramètre de capacité T chute de 24000 à 130 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$ est très poreux au début et deviendrait compacte et résistif par la réaction du lithium métallique avec le DME. On ne peut donc pas attribuer la majeure partie de la résistance de l'interface Li/LiTFSI-DME à la contribution du sel LiTFSI. Il semble alors que la grande résistance observée pour l'interface Li/solution dans ce cas soit directement liée à la réactivité du solvant DME dans ces conditions. En comparant les résultats obtenus pour les systèmes LiTFSI-PC, LiTFSI-DME et LiTFSI-TESA, l'hypothèse que l'on peut déduire serait que la réaction du solvant dans ces différentes solutions semble déterminer les paramètres interfaciaux de façon plus importante que le sel LiTFSI, en créant des films spécifiques à la surface du lithium.

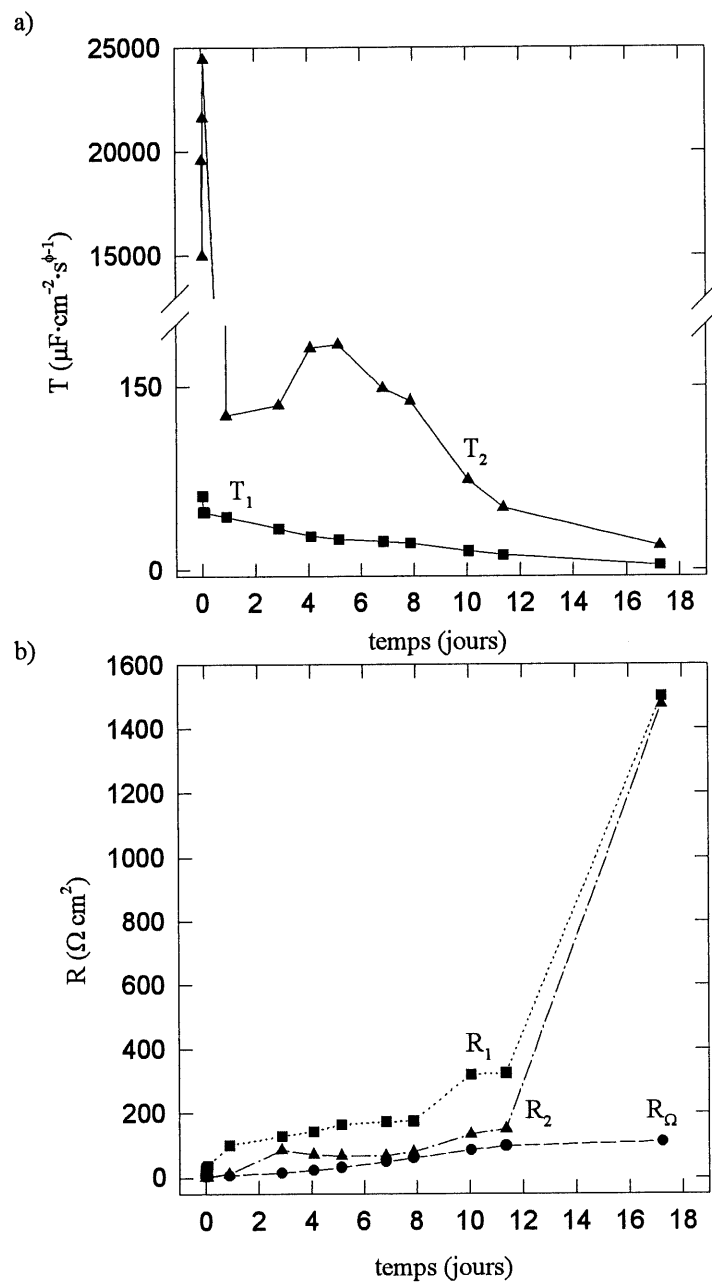


Figure 51 Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiTFSI 0.37M-DME fonction du temps.

Les mesures faites avec l'électrolyte $\text{LiAsF}_6\text{-TESA}$ mettent en évidence la contribution à la fois du solvant TESA et du sel de lithium LiAsF_6 , sur la résistance totale de l'interface $\text{Li/LiAsF}_6\text{-TESA}$. Des courbes d'impédance mesurées à différents temps sont montrées à la figure 52. Elles ont la forme d'un large demi-cercle aplati comme pour le système LiTFSI-TESA . Pour approximer ces courbes, un modèle avec 3 EPC en série a été utilisé. Les résultats obtenus pour les valeurs de résistance et de capacité sont portés en graphique en fonction du temps à la figure 53. La résistance (R_1) d'un des films est relativement stable avec le temps, se situant autour de $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$ tandis que le paramètre associé à la capacité (T_1) de

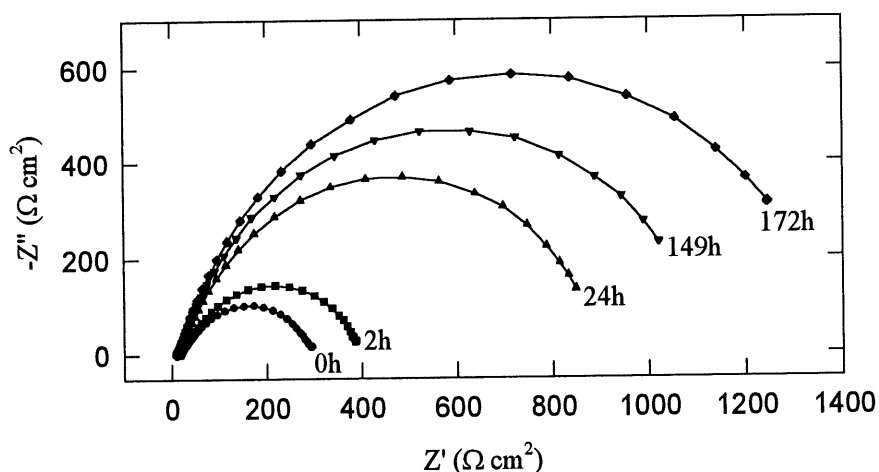


Figure 52. Courbes d'impédances en plan complexe de l'interface $\text{Li/LiAsF}_6\text{-TESA}$ en fonction du temps.

ce film varie entre 200 et $1600 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$. Les résistances (R_2 et R_3) des deux autres films se comportent de la même façon dans le temps en augmentant rapidement durant les deux premiers jours sans vraiment atteindre de valeurs constantes par la suite. Pour les paramètres associés à la capacité de ces films, l'un (T_2) varie continuellement entre 120 et $550 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$ tandis que l'autre (T_3) demeure relativement constant avec le temps autour de $60 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$.

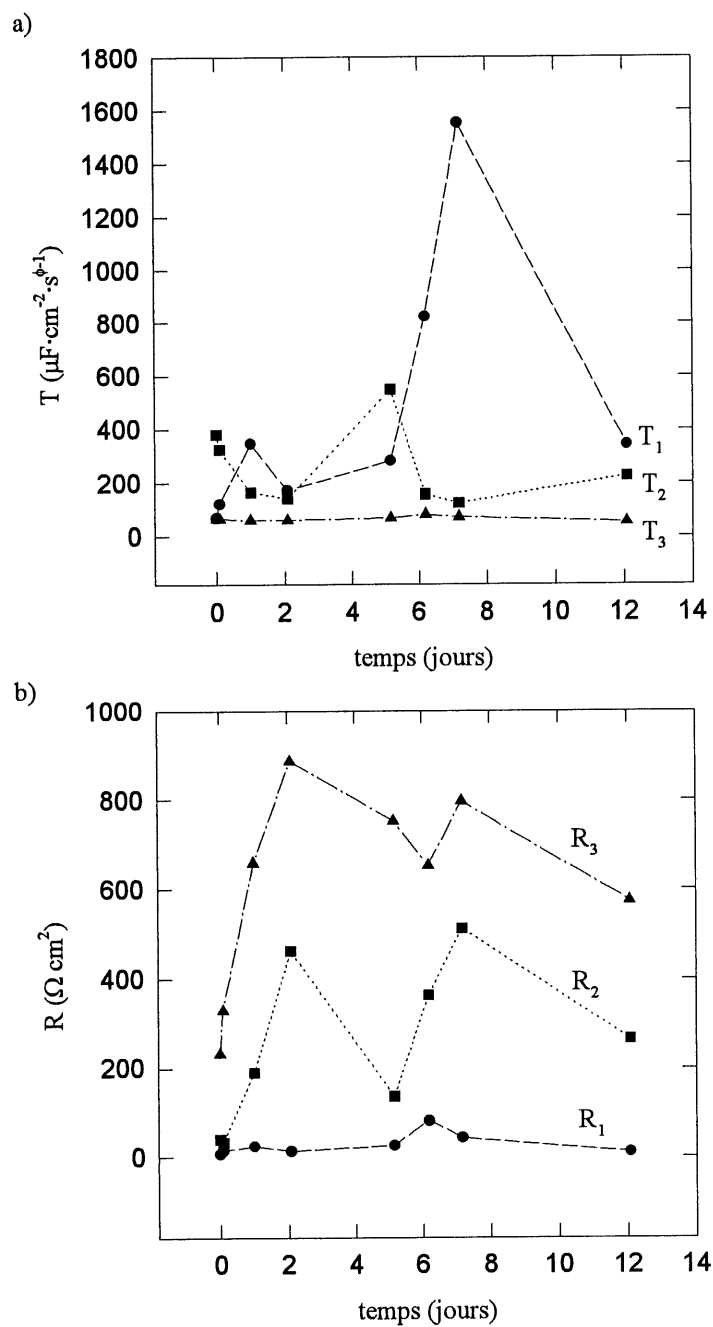


Figure 53. Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) des films de l'interface Lithium/LiAsF₆ 0.25M-TESA en fonction du temps.

Il est relativement difficile avec les résultats obtenus dans ce cas de situer la position de chacun des films à la surface du lithium. Par contre on observe clairement que la valeur moyenne de la résistance totale de l'interface Li/LiAsF₆-TESA, soit 1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, est beaucoup plus élevée que dans le système LiAsF₆-PC qui est de 95 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Dans ce cas le sel LiAsF₆ a aussi une certaine contribution à la résistance totale de cette interface puisqu'elle est presque deux fois plus grande que pour l'interface LiTFSI-TESA (475 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Il est connu que le sel LiAsF₆ se dégrade à la surface du lithium pour former des composés comme LiF, AsF₃ et LiAsF₄ (8, 26, 46). Un effet synergique semble se produire entre la dégradation de LiAsF₆ et de la TESA pour augmenter la résistance de l'interface Li/LiAsF₆-TESA. La figure 54 où la résistance totale de l'interface Li/solution est portée en graphique en fonction du temps pour le sel de lithium LiTFSI dans les différents solvants étudiés, PC, DME et TESA, résume bien l'effet du solvant sur la résistance totale de l'interface Li/solution. Pour chacun des solvants, la valeur moyenne de la résistance totale est différente et bien distincte, la plus

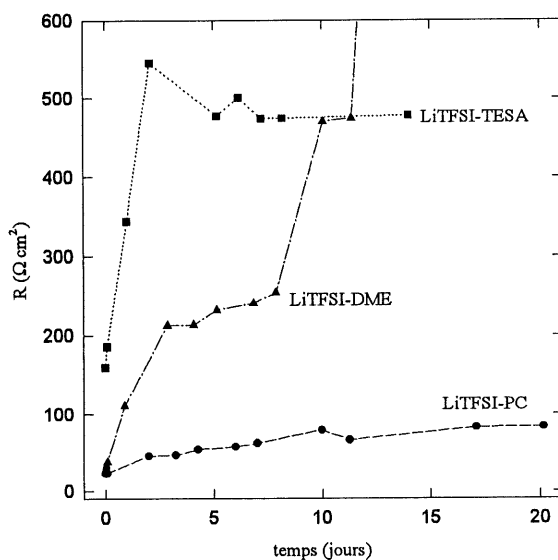


Figure 54. Variation de la résistance totale de l'interface Li/solution en fonction du temps pour le sel de lithium LiTFSI dans les différents solvants PC, DME et TESA.

élevée étant dans le solvant TESA après 10 jours. Après cette période de temps, l'interface Li/solution est stable dans le PC et la TESA mais continue à évoluer dans le DME.

5.2 Mesures en milieu batterie

5.2.1 Mesures d'impédance en milieu batterie

Nous venons de caractériser à la section 5.1 le comportement de l'interface Li/LiTFSI-TESA en fonction du temps. Le lithium n'est qu'une partie des composantes d'une batterie au lithium. Dans une batterie, la stabilité de l'électrolyte par rapport au matériau de la cathode, qui est dans le cas présent constituée d'un mélange à base de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, est aussi très importante. L'interface cathode/LiTFSI-TESA a été étudiée par impédance. La figure 55 montre un exemple de spectre d'impédance de l'interface cathode/LiTFSI-TESA. La courbe

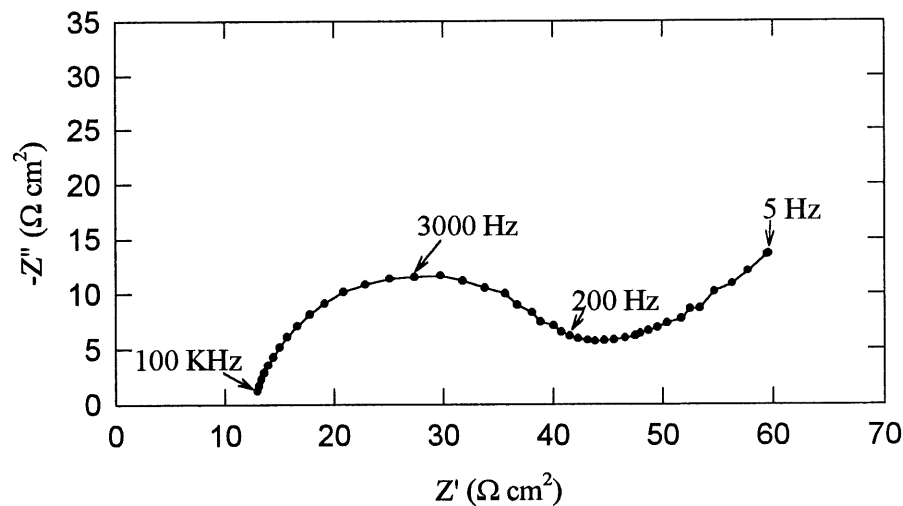


Figure 55. Courbe d'impédance en plan complexe de l'interface $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{LiTFSI-TESA}$.

a la forme d'un demi-cercle aplati avec une partie diffusionnelle aux fréquences plus basses (<100 Hz) qui correspond au processus de diffusion de l'ion Li^+ à travers le réseau spinel de la cathode. L'approximation des courbes d'impédance pour l'interface de la cathode est effectuée par un modèle avec 1 EPC. La cathode se comporte comme une électrode solide sans aucune réaction chimique à l'interface puisque l'interface est constituée seulement d'une résistance de transfert de charge et de la capacité de la double couche qui n'évoluent pratiquement pas avec le temps comme le montre la figure 56. D'après ces résultats, l'interface $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{LiTFSI-TESA}$ n'aurait pas une grande contribution à la résistance totale d'une batterie $\text{Li}/\text{LiTFSI-TESA}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Jusqu'à maintenant, le comportement des interfaces $\text{Li}/\text{LiTFSI-TESA}$ et $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{LiTFSI-TESA}$ a été présenté individuellement. Les résultats de l'analyse de l'impédance d'un assemblage en batterie avec l'électrolyte LiTFSI-TESA pour vérifier si le comportement des interfaces étudiées séparément est conservé en condition batterie seront présentés ci-dessous. L'impédance est mesurée en fonction du temps d'abord pour une batterie gardée en circuit ouvert n'ayant subie aucun cycle de charge et de décharge. La figure 57 montre un exemple d'une courbe d'impédance de la batterie en circuit ouvert. Cette courbe semble représenter la somme des spectres d'impédance des deux interfaces. Il y a présence d'un grand demi-cercle aplati comme pour l'interface $\text{Li}/\text{LiTFSI-TESA}$ et d'une partie diffusionnelle provenant de l'interface $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{LiTFSI-TESA}$. Cependant le système n'est pas stationnaire dans la région des fréquences 5 Hz à 0.5 Hz comme ce fut le cas lorsque l'interface $\text{Li}/\text{LiTFSI-TESA}$ était polarisée à plus basse fréquence que 5 Hz. L'approximation de ces courbes est effectuée avec le modèle à 2 EPC sans tenir compte des points expérimentaux aux fréquences inférieures à 5 Hz. Cette analyse plus approfondie du mécanisme de diffusion/migration des ions Li^+ pourrait faire l'objet d'une étude future et ne sera pas traitée dans ce travail.

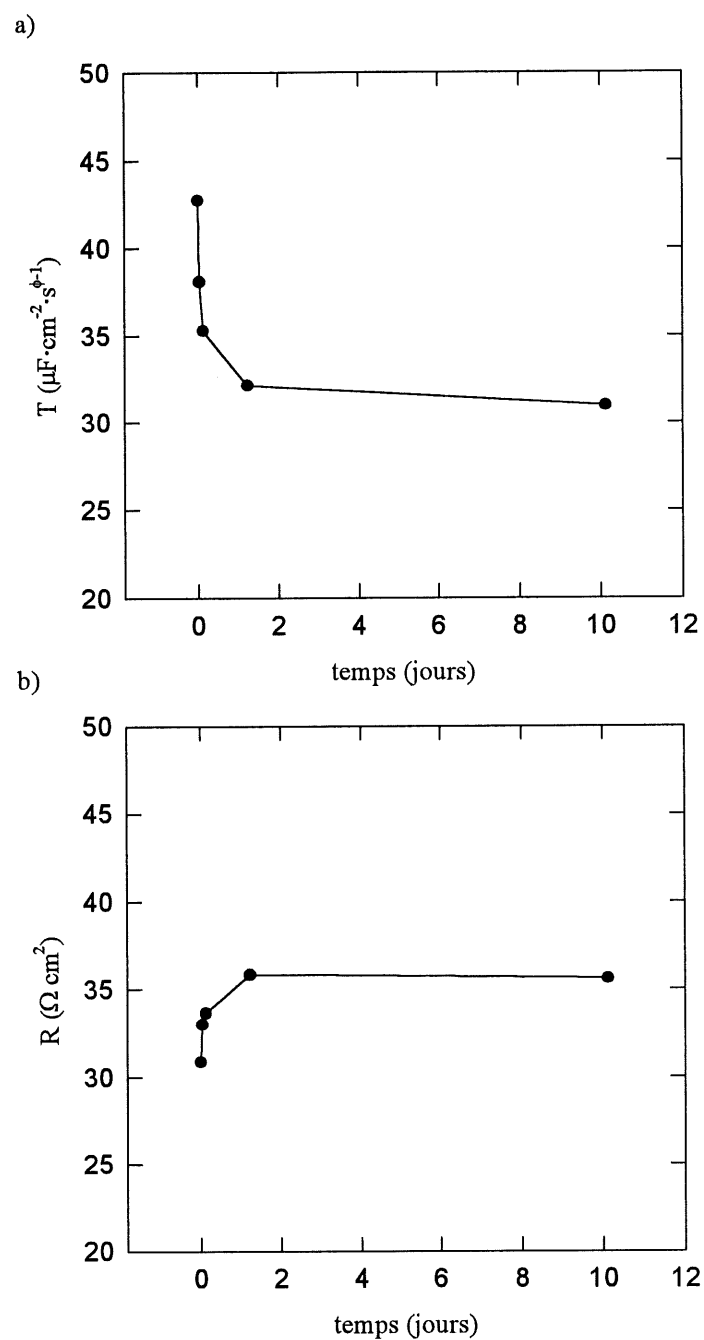


Figure 56. Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) de l'interface $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{LiTFSI } 0.37\text{M-TESA}$ en fonction du temps.

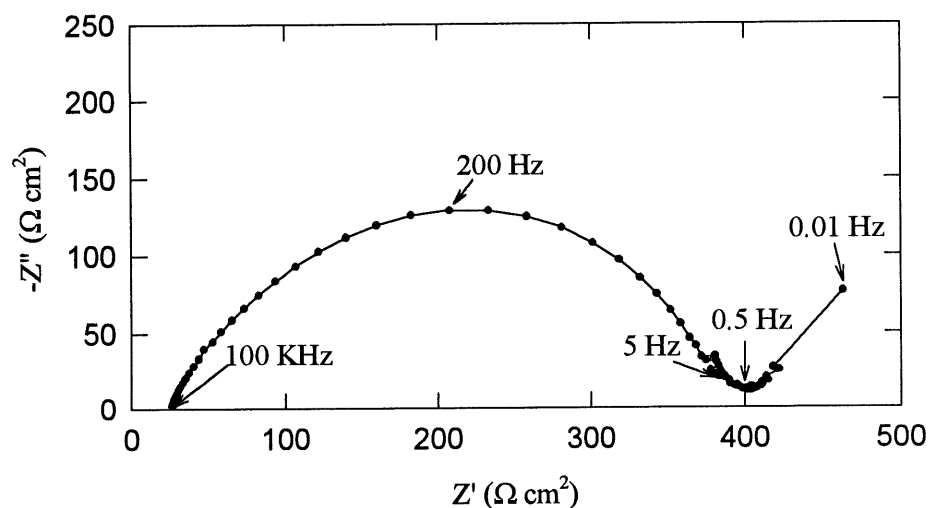


Figure 57. Courbe d'impédance en plan complexe pour une batterie Li/LiTFSI-TESA/Li_xMn₂O₄ après 3 heures en circuit ouvert (3.07 V).

Les résultats obtenus sont représentés à la figure 58 où les résistances et les paramètres de capacités (T) portés en graphique sont relativement constantes. La résistance R_1 a une valeur moyenne de $\sim 30\text{--}35 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ tandis que R_2 a une valeur moyenne de $250 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$. Le paramètre T_1 associé à la capacité varie entre 60 et $95 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$ et le paramètre T_2 diminue légèrement passant de 40 à $25 \text{ } \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\phi-1}$. À l'exception des valeurs de R_2 et T_1 qui sont inférieures à celle observées pour l'interface Li/LiTFSI-TESA et de la stabilité de la résistance totale durant les deux premiers jours, le comportement général des deux systèmes est le même. Ceci démontre que l'interface Li/électrolyte qui est en grande partie responsable de la résistance totale de la batterie.

Les mêmes mesures d'impédance ont été prises avec une batterie Li/LiTFSI-TESA qui a subi les processus de charge et décharge. Une courbe de charge et de décharge est montrée à la

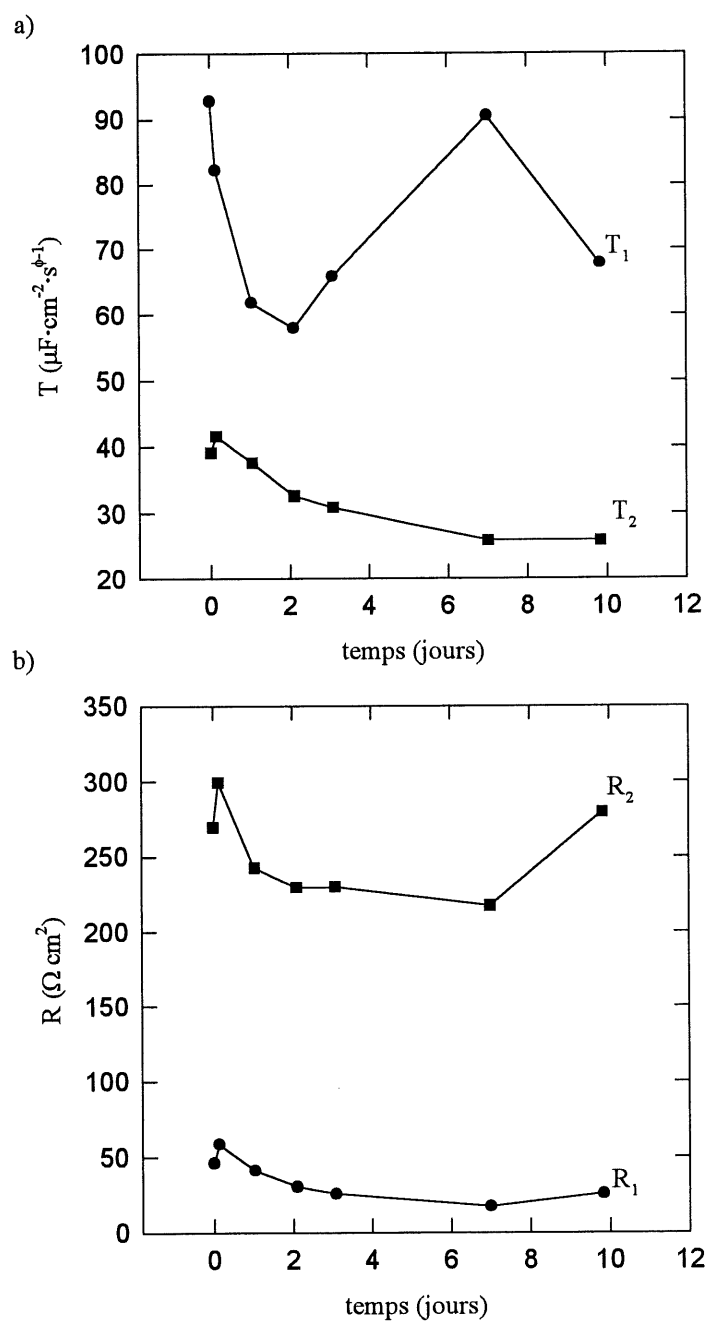


Figure 58. Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) pour une batterie Li/LiTFSI-TESA/Li_xMn₂O₄ en fonction du temps.

figure 59. L'impédance de la batterie a été mesurée à circuit ouvert après chaque cycle durant le processus de recharge où le potentiel atteint un plateau (entre 2.8 et 3V), et ceci pour quatre cycles complets.

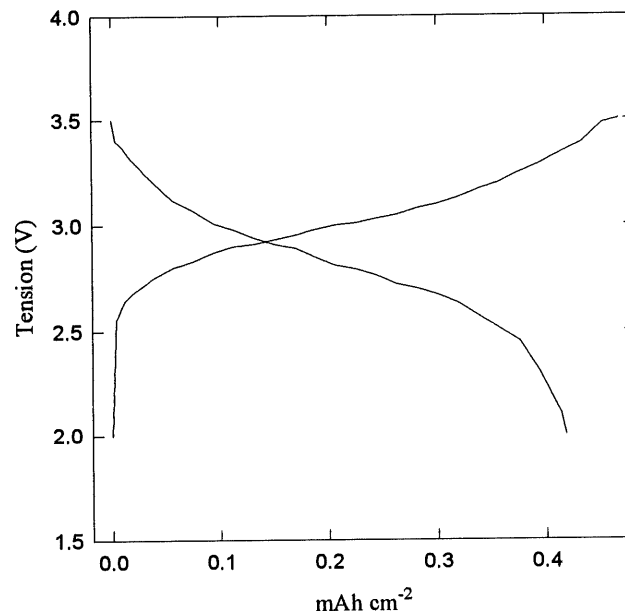


Figure 59. Cycle de charge et de décharge d'une batterie Li/LiTFSI-TESA/Li_xMn₂O₄ à un courant de 25μA.

Les résultats obtenus par l'approximation des courbes d'impédance sont illustrés à la figure 60. Les valeurs des résistance R_1 et R_2 sont légèrement plus élevées et irrégulières que pour la batterie gardée à circuit ouvert (figure 58). Ce phénomène est d'autant plus évident pour le paramètre de capacité T_2 qui varie constamment entre 50 et 140 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{\phi-1}$ sans aucune cohérence. Lors de la charge et la décharge de la batterie, plusieurs processus sont mis en jeu dont la dissolution et la déposition du lithium du côté de l'anode et de l'insertion et de la désinsertion du lithium dans le réseau de la cathode durant la décharge et la recharge de la

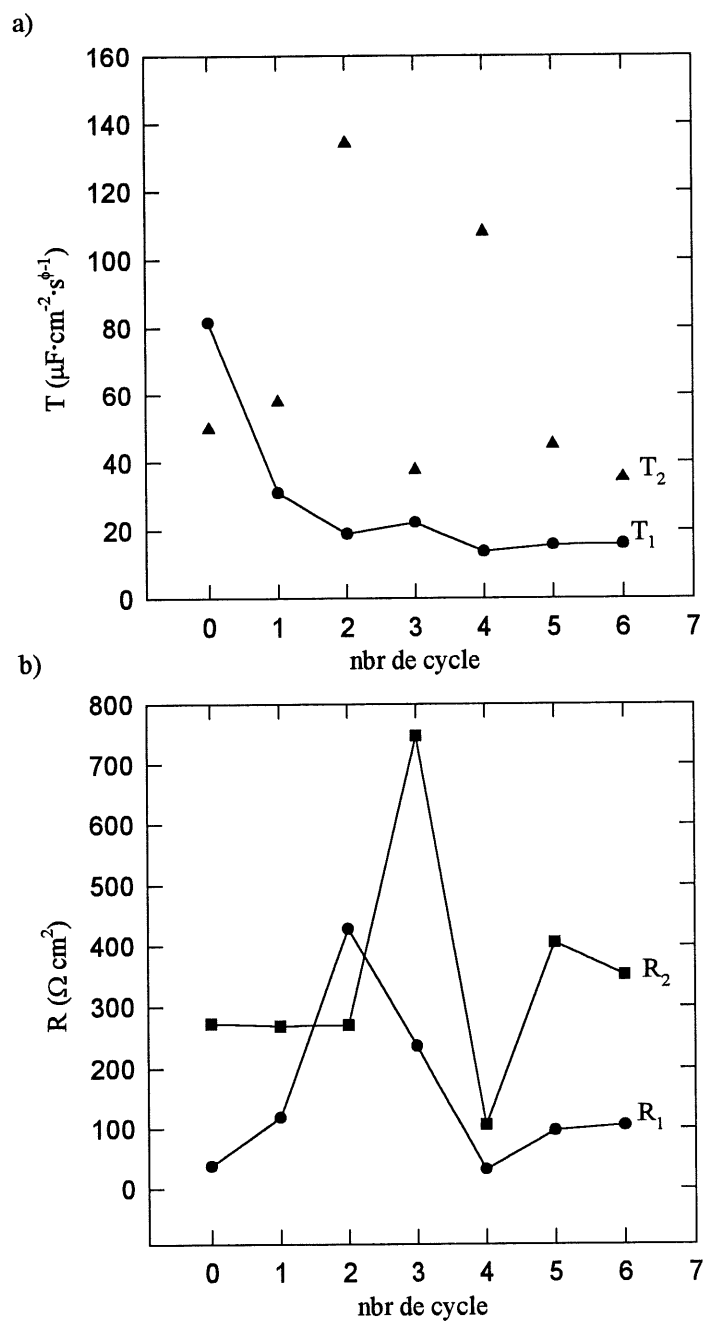


Figure 60. Évolution du paramètre T (a) et de la résistance (b) pour une batterie Li/ LiTFSI-TESA/Li_xMn₂O₄ en fonction du nombre de cycle (durant les cycles 5 et 6, la batterie est en court-circuit).

batterie. Avec la dissolution et la déposition du lithium, l'interface est continuellement modifiée et entraîne un changement de la morphologie de la surface d'un cycle à l'autre, d'où la variation de la résistance et de la capacité de cette interface. En réalité, plusieurs cycles sont nécessaires au début, avant que la batterie se stabilise. Ces mesures nous donnent l'ordre de grandeur des paramètres d'interface au début de la vie de la batterie.

La résistance et la capacité de la cathode qui sont relativement faibles et constantes en fonction du temps à circuit ouvert (figure 56), ne le sont probablement pas lorsque celle-ci est sous l'effet de la charge ou de la décharge de la batterie. À circuit ouvert, la quantité de lithium dans le réseau de la cathode est constante et la structure du réseau ne devrait pas changer de façon significative avec le temps. Lorsque le lithium s'insère dans le réseau de la cathode durant la décharge de la batterie ou que le lithium sorte du réseau pendant la charge, la structure peut certainement être affectée par un effet d'expansion et de relaxation. Dans ces conditions, il n'est pas certain que la cathode n'ait plus d'influence sur l'impédance totale de la batterie durant les processus de charge et de décharge, ce qui pourrait avoir des conséquences sur les valeurs de résistance et de capacité de la batterie. Il devient alors difficile de conclure sur l'évolution des résistances et des paramètres de capacité selon les résultats d'impédance obtenus montrés à la figure 60. Toutefois ces résultats préliminaires sont les premiers montrant l'évolution des interfaces de l'anode de lithium en milieu liquide dans l'électrolyte LiTFSI-TESA. Une étude à plus long terme (plus grand nombre de cycles) devrait être envisagée.

5.2.2 Mesures en charge et décharge de la batterie

La cyclabilité de l'électrolyte LiTFSI-TESA a été étudiée jusqu'à des potentiels de charge de 4.2V. À ce potentiel, il y a désinsertion de deux atomes de lithium par Mn_2O_4 . La batterie a d'abord été cyclée entre les potentiels de 2V et 4.2V avec un courant de $25\mu\text{A}$. La cathode a une épaisseur de $100\mu\text{m}$ et l'anode de lithium a une épaisseur de $40\mu\text{m}$. Dans ce cas, dès le premier cycle, il y a plafonnement du potentiel autour de 4.1V durant un temps très long

supérieur à la capacité théorique de la cathode. Ce plafonnement du potentiel pourrait provenir de la dégradation de l'électrolyte. Ce phénomène correspond exactement à l'oxydation d'espèces formées en réduction à des potentiels plus négatifs tel qu'observé lors de l'étude voltampérométrique (chapitre 4). Puisque l'électrolyte LiTFSI-TESA est toujours en contact avec le lithium métallique, il se réduit continuellement et les produits de réduction formés en solution peuvent par la suite s'oxyder à la cathode lorsque la batterie atteint un potentiel d'oxydation soit 4.1V. Puisqu'il y a dégradation de l'électrolyte à des potentiels supérieurs à 4V, le cycle de charge et de décharge a été restreint à des limites de potentiels de 2V à 3.5V correspondant à la région de potentiel où un seul atome de lithium est inséré par Mn_2O_4 (figure 59). Dans ces conditions, il n'y a pas eu de plafonnement du potentiel préalablement observé mais la cyclabilité (nombre de cycle possible) de la batterie est faible. Après seulement une dizaine de cycles (~20 jours), le phénomène de formation de dendrites commence et la batterie devient rapidement en court-circuit.

Il est fort probable que la formation de dendrites soit dépendante du type de séparateur utilisé dans la batterie qui est dans le cas présent une membrane en microfibre de verre. Un bon séparateur doit avoir des pores suffisamment petits pour éviter la pénétration des dendrites de lithium à travers celle-ci (47). Soulignons que le but de cette étude n'était pas d'optimiser le nombre de cycle de ce type de batterie liquide mais de vérifier le comportement de l'électrolyte LiTFSI-TESA en présence de lithium dans le domaine de potentiel 2-3.5V pendant les premiers cycles de vie de cette batterie. Durant la décharge de la batterie, le film à la surface du lithium peut se briser localement laissant ainsi des sites où la déposition du lithium sera différente lors de la recharge. Cette déposition peut résulter en la formation de dépôts dendritiques qui peut faire court-circuiter la batterie après un certain nombre de cycle. Dans le cas présent il semble, que l'électrolyte LiTFSI-TESA puisse jouer un rôle dans la formation des dendrites. Un plateau où l'insertion et la désinsertion du lithium dans le réseau de la cathode est observé à des potentiels autour de 2.8V à 3V. L'inclinaison de ce plateau indique une certaine résistance interne dans la batterie.

Avec la quantité de matière active ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$) présente dans la cathode, la capacité théorique de la cathode devrait être de $0.66 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Par contre la capacité observée lors de la charge et la décharge de la batterie est plus faible ce qui signifie une perte d'efficacité due soit à la conception de la cathode et/ou soit à l'électrolyte qui diminue la plage de potentiel d'opération effective. La figure 61 montre un graphique du pourcentage de la capacité utilisée pour la batterie en fonction du nombre de cycle. Dépendamment de la fabrication de la cathode, la capacité ne serait pas entièrement exploitée et l'électrolyte ne mouillerait pas complètement en profondeur la cathode de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La faible efficacité de charge et de décharge semble plutôt provenir de la conception de la cathode car après le démontage de la batterie, la cathode était bien mouillée. La figure 61 montre aussi qu'il y a une différence entre les capacités de charge et de décharge. Certains endroits dans l'interface électrolyte solide (IES) de l'anode peuvent être plus conducteurs et favoriser la déposition du lithium à ces endroits lors de la charge de la batterie. Il y a alors agglomération de lithium frais de façon localisée lequel peut réagir par la suite pour former des "îlots" électriquement isolés lors de la rupture du courant de charge. Ce phénomène a pour conséquence de diminuer la quantité de lithium disponible lors de la redissolution et diminuer ainsi la capacité pour la décharge de la batterie (5).

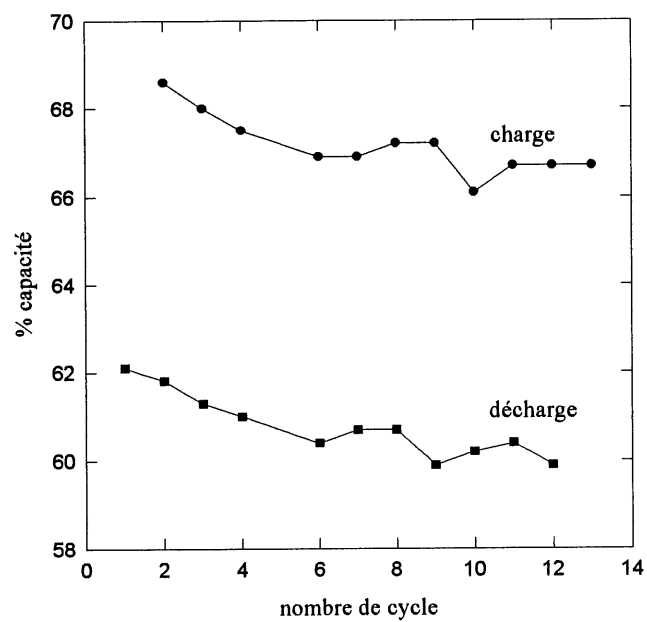


Figure 61. Pourcentage de la capacité totale de la batterie Li/LiTFSI-TESA/ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ utilisé en charge et en décharge en fonction du nombre de cycle.

CONCLUSION

La conductivité spécifique de l'électrolyte LiTFSI-TESA est $1.46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 0.37M. Elle est beaucoup plus faible que pour le sel LiTFSI dans les solvants PC, DME et le mélange PC-EC (1:1) due en grande partie à la plus grande viscosité du solvant TESA comparativement aux autres solvants. Par contre le sel LiTFSI présente une conductivité spécifique plus grande dans le solvant TESA que les autres sels de lithium, LiClO_4 et LiPF_6 . L'ordre de grandeur $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ de conductivité est satisfaisant pour des applications comme plastifiant dans un électrolyte polymère ou comme électrolyte seul dans un accumulateur au lithium.

Les études voltampérométriques de l'électrolyte LiTFSI-TESA ont démontré que cet électrolyte possède une grande fenêtre de potentiel jusqu'à 4.4V vs Li/Li^+ sur des matériaux d'électrode comme l'or, le platine, le nickel et le carbone vitreux. L'électrode de carbone vitreux est le matériau d'électrode le plus adéquat par son inertie pour l'étude voltampérométrique de l'électrolyte LiTFSI-TESA. Cette électrode a rendu possible l'observation de processus de réduction légèrement plus positifs ($<1\text{V}$) que la déposition du lithium et de processus d'oxydation un peu plus négatifs (3.9-4.2V) que la limite d'oxydation. L'électrolyse de la solution à un potentiel de réduction avant la déposition du lithium a permis de déterminer que la TESA se réduit pour former le composé triéthylsulfamide (TEHSA). Cette réduction se fait par un mécanisme radicalaire et la formation de TEHSA est possible à partir de la présence d'eau dans la solution. Le produit TEHSA ne se forme qu'en faible quantité puisque la quantité d'eau est limitée (220 ppm). C'est ce produit qui s'oxyde à 4.2V avant la limite anodique à 4.4V. Ce phénomène d'oxydation de produit de réduction est observé lorsque l'électrolyte LiTFSI-TESA est cyclé entre 2V et 4.2V dans une batterie au lithium avec une cathode $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Lorsque le potentiel de la batterie approche 4.2V en charge, la batterie ne se charge plus et le courant de charge (appliqué par le cycleur) est utilisé pour l'oxydation du produit TEHSA qui s'est formé préalablement à l'anode de lithium, créant un

plafonnement du potentiel sans atteindre la charge maximale de la batterie. Ceci limite la conception d'une batterie avec cet électrolyte à des tensions plus faibles que 4V.

Ce parallèle entre les mesures voltampérométriques et de cyclage dans une batterie pour l'électrolyte LiTFSI-TESA permet de conclure que les mesures chronopotentiométriques (cyclage) d'un électrolyte en milieu batterie sont suffisantes pour détecter les processus électrochimiques possibles de l'électrolyte et de déterminer la limite d'oxydation de l'électrolyte si le matériau de cathode le permet. Par contre les mesures de cyclage ne permettent pas nécessairement d'identifier directement la relation entre les processus de réduction et d'oxydation comme le fait la voltampérométrie cyclique.

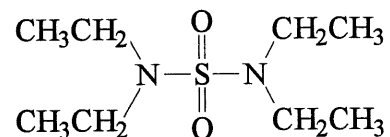
La technique d'impédance est excellente pour la caractérisation de l'interface Li/électrolyte. De cette façon, il a été possible de déterminer que l'interface Lithium/LiTFSI-TESA est constituée de deux films. La résistance totale de cette interface augmente beaucoup avec le temps. En 24 heures elle passe de $150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $300 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour se stabiliser par la suite à $475 \Omega \cdot \text{cm}^2$. La résistance totale de l'interface Li/LiTFSI-TESA est plus grande que celle de l'interface Li/LiTFSI-PC mais demeure stable comparativement à la résistance interfaciale Li/LiTFSI-DME qui augmente sans cesse. Ceci démontre que la résistance interfaciale Li/électrolyte est principalement due à la présence du solvant plutôt que le sel LiTFSI.

ANNEXE 1

NOMENCLATURE ET STRUCTURE

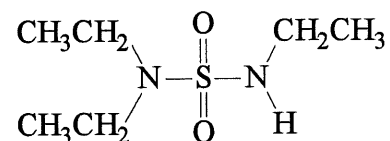
N,N,N,N-tétraéthylsulfamide

TESA



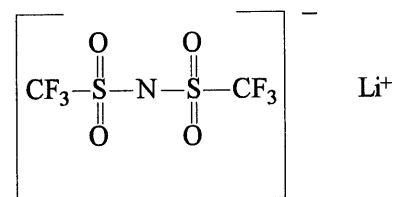
N,N,N-triethylsulfamide

TEHSA



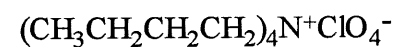
bis(trifluorométhanesulfone)imidure de
lithium

LiTFSI

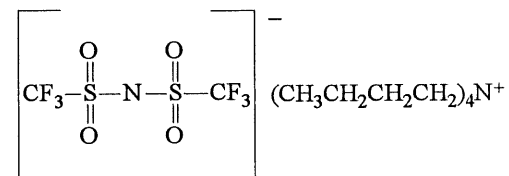


Perchlorate de tétrabuthylammonium

PTBA

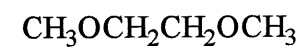
bis(trifluorométhanesulfone)imidure de
tétrabuthylammonium

TBATFSI



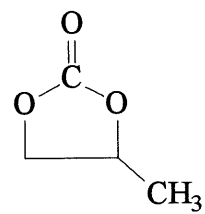
1,2-diméthoxyéthane

DME



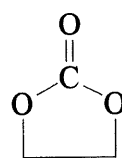
Carbonate de propylène

PC



Carbonate d'éthylène

EC



ANNEXE 2

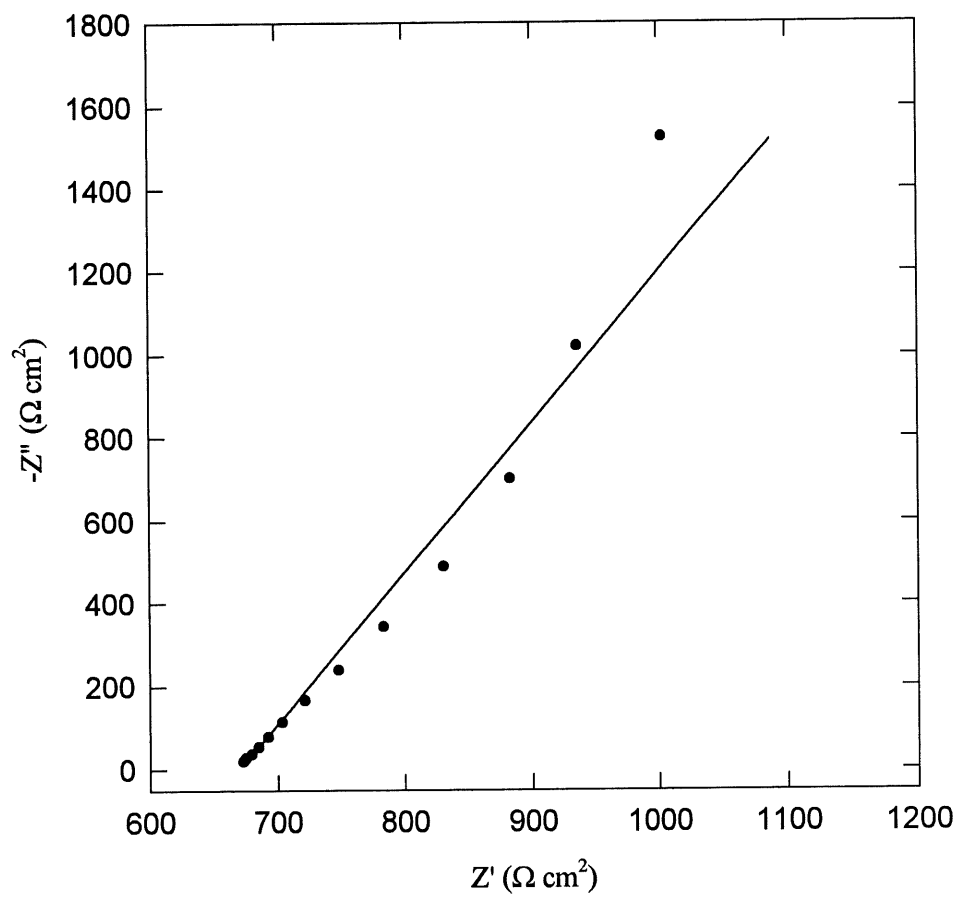


Figure 62. Courbe d'impédance pour une solution de LiTFSI 0.3M dans TESA dans la cellule de conductivité à 25 °C (• expérimental, — approximation).

ANNEXE 3

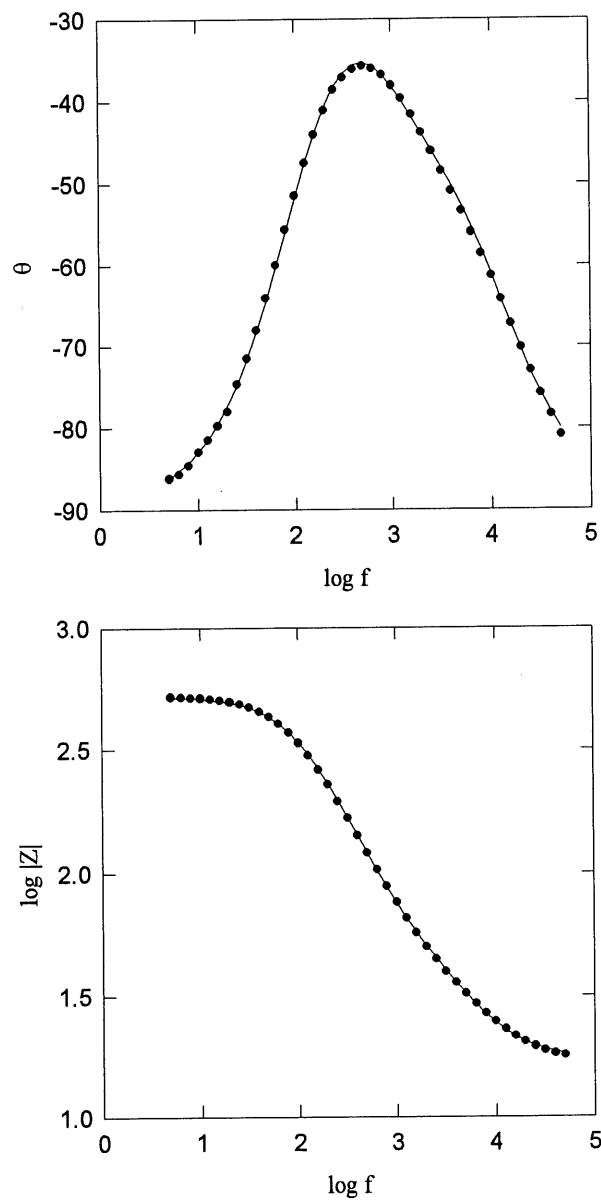


Figure 63. Courbes de Bode pour l'interface Li/LiTFSI-TESA après 24 heures.

BIBLIOGRAPHIE

1. A.F. ALDOUS et W.A. ADAMS, 9th International Electric Vehicule Symposium, Toronto, 1990.
2. M. BROUSSELY, L'actualité chimique, janvier-février, 25 (1994).
3. D. BARIL, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Québec, 1991.
4. J. BARTHEL, H.-J. GORES, G. SCHMEER et R. WACHTER, Topics in Current Chemistry, 1983.
5. J.-P. GABANO, Lithium batteries, Academic Press, New-York, 1983, chap. 3.
6. J.M. TARASCON et D. GUYOMARD, Electrochim. Acta, 38, 1221 (1993).
7. J.-F. FAUVARQUE, L'actualité chimique, janvier-février, 34 (1994)
8. M. ODZIEMKOWSKI et D.E. IRISH, J. Electrochem. Soc., 139, 3063 (1992).
9. D. AURBACH, Y. GOFER, M. BEN-ZION et P. APED, J. Electroanal. Chem., 339, 451 (1992).
10. D. AURBACH, A. ZABAN, Y. GOFER, Y. EIN-ELY, I. WEISSMAN, O. CHUSSID et O. ABRAMZON, 7th IMLB, Boston, mai 1994
11. M. ARMAND, Thèse docteur ingénieur, Grenoble, France, 1978
12. M. GAUTHIER, D. FAUTEUX, G. VASSORT, A. BÉLANGER, M. DUVAL, P. RICOUX, J.-M. CHABAGNO, D. MULLER, P. RIGAUD, M.B. ARMAND et D. DEROO, J. Electrochem. Soc., 132, 1333 (1985).
13. H.G. RICHEY, R.D. SMITH, B.A. KING, T.C. KESTER et E.P. SQUILLER, J. Org. Chem., 46, 2823 (1981).
14. H.G. RICHEY et J. FARKAS, J. Org. Chem., 52, 479 (1987).
15. D. AURBACH, I. WEISSMAN, A. ZABAN et O. CHUSID, Electrochim. Acta, 39, 51 (1994).
16. A. WEBBER, J. Electrochem. Soc., 138, 2586 (1991).
17. J.R. MCDONALD, Impedance Spectroscopy (Emphasizing Solid Materials and Systems), John Wiley & Sons, New-York, 1987.

18. A. LASIA, Current Topics in Electrochemistry, 2, 239 (1993).
19. A.J. BARD et L.R. FAULKNER, Electrochemical methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & sons, New-York, 1980.
20. W.H. MULDER et J.H. SLUYTERS, Electrochim. Acta, 33, 303 (1988).
21. G.M. BRISARD, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec,
22. R. DE LEVIE, Electrochim. Acta, 10, 113 (1965).
23. P.H. BOTTELBERGHS et G.H.J. BROERS, J. Electroanal. Chem., 67, 155 (1976).
24. P.K. WRONA, A. LASIA, M. LESSARD, H. MÉNARD, Electrochim. Acta, 31, 1283 (1992).
25. A. LASIA et A. RAMI, J. Electroanal. Chem., 294, 123 (1990).
26. D. AURBACH et A. ZABAN, J. Electroanal. Chem., 348, 155 (1993).
27. N. TAKAMI et T. OHSAKI, J. Electrochem. Soc., 139, 1849 (1992).
28. S. MORZILLI, F. BONINO et B. SCROSATI, Electrochim. Acta, 32, 961 (1987).
29. P.R. BEVINGTON, Data reduction and error analysis for the physical sciences, McGraw-Hill Book Co, New-York, 1969.
30. G. PERRON, L. COUTURE, D. LAMBERT et J. DESNOYERS, J. Electroanal. Chem., 355, 277 (1993).
31. S.-I. TOBISHIMA et T. AKADA, Electrochim. Acta, 30, 1715 (1985).
32. S.-I. TOBISHIMA et A. YAMAJI, Electrochim. Acta, 29, 267 (1984).
33. CRC Handbook of chemistry and physics 64th edition, CRC Press Inc, (1983-84).
34. V.M. LUK'YANETS, R.G. MAKITRA et A. YAS'KOVYAK, Ukr. Khim. Zh., 44, 392 (1978).
35. D. AURBACH, M. DAROUX, P. FAGUY et E. YEAGER, J. Electroanal. Chem., 297, 225 (1991).
36. C.K. MANN dans A.J. BARD, Electroanalytical Chemistry, vol. 3, Marcel Dekker, New-York, 1969.
37. D. AURBACH et H. GOTTLIEB, Electrochim. Acta, 34, 141 (1989).
38. D. AURBACH et Y. EIN-ELI, J. Electrochem. Soc., 142, 1746 (1995).
39. T. TRAN et K. KINOSHITA, J. Electroanal. Chem., 386, 221 (1995).

40. R. FONG, J. Electrochem. Soc., 137, 2009 (1990).
41. L. HORNER et R. SINGER, Chem. Ber. 101, 3329 (1968).
42. J.G. THEVENIN et R.H. MULLER, J. Electrochem. Soc., 134, 273 (1987).
43. K. WIESENER, U. ECKOLDT et D. RAHNER, Electrochim. Acta, 34, 1277 (1989).
44. M. GABERSCEK, J. JAMNIK et S. PEJOVNIK, J. Electrochem. Soc., 148, 308 (1993).
45. V.S. BAGOTSKY, J. Electroanal. Chem., 357, 251 (1993).
46. M. ODZIEMKOWSKI et D.E. IRISH, J. Electrochem. Soc., 139, 3052 (1992).
47. K.M. ABRAHAM, Electrochim. Acta, 38, 1233 (1993).